

Paula Pitkänen

Märkäpolttolaitteiston validointi

kokonaismetallipitoisuuden määrittystä varten ICP-MS -laitteella

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

13.5.2014

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Paula Pitkänen Märkäpolttolaitteiston validointi kokonaismetallipitoisuuden määrittystä varten ICP-MS -laitteella 35 sivua + 14 liitettä 13.5.2014
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Bio- ja elintarviketekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Laadunvalvonta ja tuotekehitys
Ohjaajat	Kemisti Martina Metzler Lehtori Pia Laine Elintarviketieteiden Maisteri Maija Ahola
<p>Tämä insinöörityö tehtiin ympäristölaboratoriolle Novalab Oy:lle Karkkilassa. Työn tarkoituksena oli selvittää mikroaaltouunin soveltuvuutta talousvesinäytteiden kokonaismetallipitoisuuksien hajotukseen validoinnin avulla. Tarkasteltavina metalleina olivat arseeni, mangaani, rauta sekä uraani. Vesinäytteiden mittaus tapahtui ICP-MS -laitteistolla, jolla voidaan mitata erittäin pieniäkin pitoisuuksia lähes kaikkia alkuaineita. ICP-MS on induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometri, jossa alkuaineiden mittaus perustuu niiden massajakaumien mittaukseen.</p> <p>Mikroaaltouunilla saatuja tuloksia verrattiin vesihaudehajotukseen, jota laboratorio käyttää vesinäytteiden hajotuksessa. Validoinnilla selvitettiin toteamis- ja määritysraja, toistettavuus ja tarkkuus, joiden lisäksi tehtiin takaisinsaantotestejä. Näytteinä oli kaksi erilaista talousvesinäytettä, joista toinen oli otettu kunnallisesta vesijohtoverkosta Helsingistä ja toinen yksityisestä porakaivosta Karkkilasta. Kaikilla tässä työssä tutkittavilla metalleilla on liian suurina pitoisuuksina nautittuna terveydelle haitallisia vaikutuksia, jonka vuoksi talousvedelle on määritelty enimmäispitoisuusrajat kyseisille metalleille.</p> <p>Määritysrajat olivat rautaa lukuun ottamatta suuremmat mikroaaltouunihajotuksessa kuin vesihaudehajotuksessa. Toistettavuus vesihauteella oli parempi kuin mikroaaltouunihajotuksella. Tarkkuuden tulokset eivät olleet luotettavia vesihaudehajotuksessa ja mikroaaltouunihajotuksessa raudan tarkkuus oli huono. Takaisinsaanto oli molemmilla hajotusmenetelmillä hyväksyttävissä rajoissa. Kunnallisen talousveden metallipitoisuudet olivat hyväksyttävissä rajoissa, mutta porakaivosta otetussa vesinäytteessä oli mangaania noin 150 µg/l ja rautaa yli 1000 µg/l, jotka ovat yli laatusuosituksen.</p> <p>Validoinnin tulosten perusteella ei voida suositella mikroaaltouunin käyttöä talousvesinäytteiden hajottamiseen. Jatkossa voitaisiin kuitenkin tutkia, soveltuuko mikroaaltouunihajotus muiden kuin talousvesinäytteiden hajottamiseen. Tulosten perusteella tutkimusten kohteena olleeseen porakaivoon olisi suositeltavaa hankkia esimerkiksi ioninvaihdolla toimiva vedenpuhdistin, jolla voitaisiin poistaa sekä rautaa että mangaania talousvedestä.</p>	
Avainsanat	ICP-MS, talousvesi, mikroaaltouuni, validointi

Author Title	Paula Pitkänen Validation of a Microwave Digestion System for ICP-MS
Number of Pages Date	35 pages + 14 appendices 13 May 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Food Engineering
Specialisation option	Product Development and Quality Management
Instructors	Martina Metzler, Chemist Pia-Tuulia Niemi, Senior Lecturer Maija Ahola, Master of Food Sciences
<p>This thesis was carried out for an environmental laboratory Novalab Oy located in Karkkila. The objective of this thesis was to study the applicability of a microwave oven for disintegration of total metals in drinking water by the means of validation. The examined metals were arsenic, manganese, iron and uranium. They were measured by ICP-MS which allows the measurement of extremely low levels of nearly all elements. ICP-MS is inductively coupled plasma - mass spectrometry, a method which is based on the mass measurement of elements.</p> <p>The laboratory uses a water bath in the disintegration of totals metals. The results obtained from the microwave oven and the water bath disintegration were compared. Limit of detection, limit of quantitation, repeatability and accuracy were calculated in addition to recovery tests. Two different kinds of samples were used in the measurements. One was taken from the municipal water treatment network in Helsinki and the other from a private bore well in Karkkila. Because of the harmful effects of these metals when they are present in high concentrations in drinking water, there are safety limits for them.</p> <p>The limits of detection were higher in the microwave than in the water bath disintegration excluding iron. Repeatability was better with the water bath than the microwave oven disintegration. Results on accuracy were not reliable with the water bath disintegration and the accuracy of iron in the microwave oven disintegration was unsatisfactory. Recovery tests were all satisfactory. The sample from the municipal water treatment network was within acceptable concentrations. The bore well sample however had manganese and iron above the safety limits. The water contained approximately 150 µg/l manganese and more than 1000 µg/l iron.</p> <p>Based on the results of the validation it is not recommended to use the microwave as a disintegration method for drinking water samples. However the possibilities of this method for other kind of water samples could be investigated. It is also recommended that for example an ion exchange water refiner is acquired for the removal of manganese and iron from the bore well in Karkkila.</p>	
Keywords	ICP-MS, drinking water, microwave oven, validation

ALKUSANAT

Tämän insinöörityön kokeellinen osuus tehtiin Karkkilassa keväällä 2013 Novalab Oy:ssä. Tahdon kiittää työni ohjaajaa kemisti Martina Metzleriä, joka opasti minua ICP-MS -laitteiden mielenkiintoiseen maailmaan tämän työn kautta. Hän löysi aikaa omien työkiireidensä lomasta ohjatakseen työni kokeellista sekä kirjallista osuutta. Tahdon kiittää myös koko Novalab Oy:n henkilökuntaa lämpimästä ilmapiiristä ja mukavista työtunneista.

Suuret kiitokseni annan myös Hosmed Oy:n Harri Köymärille, jolta sain paljon tietoa ICP-MS -laitteen toiminnasta sekä hyödyllistä materiaalia työn kirjallisen osuuden kirjoittamiseen.

Työni kirjallisen raportin ohjauksesta haluan kiittää vielä ohjaavia opettajiani Pia Lainetta sekä Maija Aholaa.

Helsingissä 13.5.2014

Paula Pitkänen

Sisällys

Lyhenteet

TEORIAOSA

1	Johdanto	1
2	Talousvesi	1
2.1	Talousveden määritelmä	1
2.2	Metallit ja niiden poisto	2
2.2.1	Arseeni	3
2.2.2	Mangaani	4
2.2.3	Rauta	5
2.2.4	Uraani	6
3	Vesinäytteiden analyysi- ja hajotusmenetelmät	7
3.1	Näytteiden esikäsittely	7
3.2	Laadunvarmistus	8
3.3	Induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometri	9
3.3.1	Toimintaperiaate	9
3.3.2	Mittausten häiriötekijät ja niiden vähentäminen	11
3.4	Mikroaaltouuni	12
3.4.1	Mikroaaltouunin toiminta	12
3.4.2	Märkäpolttolaitteisto	14
4	Validointi	15
4.1	Spesifisyys ja selektiivisyys	15
4.2	Mittausalue ja lineaarisuus	16
4.3	Herkkyys	16
4.4	Määritysraja	16
4.5	Toteamisraja	17
4.6	Toistettavuus ja uusittavuus	17
4.7	Tarkkuus	17
4.8	Takaisinsaanto	18

KOKEELLINEN OSUUS

5	Materiaalit ja menetelmät	18
5.1	Näytteet	18
5.2	Laitteistot ja käytetyt reagenssit	19
5.3	Validointi	20
5.4	Mikroaaltouunihajotus	22
5.5	Vesihaudehajotus	23
5.6	Tilastolliset analyysit	23
6	Tulokset	24
6.1	Mikroaaltouunihajotus	24
6.1.1	Määrittämis- ja toteutusraja	24
6.1.2	Toistettavuus	24
6.1.3	Tarkkuus	24
6.1.4	Takaisinsaanto	25
6.2	Vesihaudehajotus	25
6.2.1	Määrittämis- ja toteutusraja	25
6.2.2	Toistettavuus	26
6.2.3	Tarkkuus	26
6.2.4	Takaisinsaanto	27
6.3	Hajotusmenetelmien vertailu	27
7	Tulosten tarkastelu	30
8	Johtopäätökset	32
	Lähteet	33
	Liitteet	
	Liite 1. Nollanäytteet mikroaaltouunihajotuksessa	
	Liite 2. Vesinäytteet mikroaaltouunihajotuksessa	
	Liite 3. Referenssimateriaalit TMRAIN-04 ja TMDA-70 mikroaaltouunihajotuksessa	
	Liite 4. Takaisinsaannot vesijohtoverkonäytteelle mikroaaltouunihajotuksessa	
	Liite 5. Takaisinsaannot kaivovesinäytteelle mikroaaltouunihajotuksessa	
	Liite 6. Nollanäytteet vesihaudehajotuksessa	
	Liite 7. Vesinäytteet vesihaudehajotuksessa	
	Liite 8. Referenssimateriaalit TMRAIN-04 ja TMDA-70 vesihaudehajotuksessa	
	Liite 9. Takaisinsaannot vesijohtoverkonäytteelle vesihaudehajotuksessa	

Liite 10. Takaisinsaannot kaivovesinäytteelle vesihaudehajotuksessa

Liite 11. F-testit näytteelle 1

Liite 12. F-testit näytteelle 2

Liite 13.1. Studentin t-testi näytteelle 1

Liite 13.2. Studentin t-testi näytteelle 1

Liite 14.1. Studentin t-testi näytteelle 2

Liite 14.2. Studentin t-testi näytteelle 2

Lyhenteet

amu	Atomimassayksikkö.
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry eli induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri.
K	Kelvin, lämpötilan yksikkö.
KED	Kinetic Energy Discriminator eli energiasuodatus. Kaasukennossa estetään polyatomisten ioninen kulku kennon lävitse.
LMCO	Low Mass Cut Off eli massakatkaisu. Pienimassaisten ionien eliminointi kaasukennossa.
LOD	Limit of detection eli määrittäysraja.
LOQ	Limit of quantitation eli toteamisraja.
mQ-vesi	Käänteisosmoosilla puhdistettua vettä, jonka ominaisresistanssi on vähintään 18,2 MΩ.
QC	Quality Control-näyte eli laadunvarmistusnäyte.
V/V	Tilavuusprosentti. Kertoo liuenneen aineen tilavuuden osuuden koko liuoksen tilavuudesta.

1 Johdanto

Tämä insinöörityö tehtiin karkkilalaiselle laboratorioyritykselle Novalab Oy:lle. Novalab Oy on akkreditoitu SFS-EN ISO/IEC 17025-standardia noudattava kemiallisia ja mikrobiologisia analyysejä tekevä laboratorio. Analyysipalveluihin lukeutuu niin ympäristö- kuin elintarvikeanalytiikkaa. [1.]

Insinöörityön tarkoituksena oli validoida talousvesinäytteiden esikäsittelymenetelmä märkäpolttolaitteistolla. Validoinnilla pyritään varmistamaan menetelmän soveltuvuus tarkoitettuun käyttöön. Vesinäytteinä olivat kunnallisesta vesijohtoverkosta sekä kaivo-vedestä otetut talousvesinäytteet, joiden kokonaismetallipitoisuuksia mitattiin ICP-MS -laitteistolla. ICP-MS on induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometri, jonka toiminta perustuu alkuaineiden massajakaumien mittaamiseen.

Yrityksessä käytetään vesinäytteiden hajotukseen vesihaudemenetelmää, kun näytteistä halutaan määrittää kokonaismetallipitoisuus ICP-MS -laitteistolla. Yritykseltä löytyi valmiina märkäpolttoon tarkoitettu mikroaaltouuni CEM MARSXpress, jonka soveltuvuutta vesinäytteiden hajottamiseen tässä työssä haluttiin selvittää. Tavoitteena oli saada luotettavat ja hyväksyttävät tulokset määrittämis- ja toteamisrajoiksi, toistettavuudeksi, tarkkuudeksi sekä takaisinsaannoksi. Vesinäytteistä laboratoriossa tutkitaan talous-, luonnon- ja pohjavesiä, joista tässä insinöörityössä keskitytään ainoastaan talousvesiin ja niiden arseenin, mangaanin, raudan ja uraanin kokonaismetallipitoisuuksien määrittämiseen. [1.]

2 Talousvesi

2.1 Talousveden määritelmä

Talousvedeksi määritellään sellainen vesi, jota käytetään kotitalouksissa juomavetenä ja ruuan valmistamisessa sekä elintarvikealan yrityksissä tuotteiden valmistamisessa. Laatuvaatimusten mukaan talousvesi ei saa sisältää pieneliöitä, loisia tai mitään sellaisia aineita sellaisina määrinä tai pitoisuuksina, joista saattaa olla terveydellistä vaaraa. Veden tulee olla käyttötarkoitukseensa sopivaa, eikä se saa aiheuttaa vesijohdoissa tai käyttölaitteissa syöpymistä tai haitallisia saostumia. [2.]

Lainsäädännössä talousvettä jakavat laitokset on jaoteltu suuriin ja pieniin laitoksiin. Asetukseen 461/2000 lukeutuu yleiset määräykset talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Siihen lukeutuu talousvettä toimittavat laitokset, jotka toimittavat vettä vähintään 10 m³ päivässä tai vähintään 50 henkilölle sekä sellainen vesi, jota jaetaan talousvetenä julkisen tai kaupallisen toiminnan osana kuten pulloitettu vesi. Lisäksi siihen lukeutuu elintarvikealan yritykset, jotka valmistavat, jalostavat, säilyttävät tai saattavat markkinoille ihmiselle tarkoitettuja tuotteita. Asetuksessa 401/2001 sosiaali- ja terveysministeriö on laatinut pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Tämä asetus käsittää talousvettä toimittavat laitokset, jos vettä toimitetaan vähemmän kuin 10 m³ päivässä tai alle 50 henkilön tarpeisiin, yksittäisten talouksien käyttämän talousvesikaivojen veden sekä elintarvikeyritykset, joiden talousveden valvontatutkimuksiin ei sovelleta asetuksen 461/2000 vaatimuksia. [2; 3.]

Kunnan terveydensuojeluviranomainen valvoo talousvettä toimittavien laitosten talousvettä säännöllisin väliajoin joko kerran vuodessa tai kerran kolmessa vuodessa. Tutkimustiheys riippuu käyttäjämäärästä, toimitettavan veden määrästä ja talousveden laadusta. Mitä enemmän käyttäjiä ja mitä enemmän vettä toimitetaan, sitä useammin tutkimuksia tehdään. Tutkimus voidaan aina suorittaa useamminkin, jos on syytä epäillä sen olevan tarpeellista. [2; 4.]

Yksityiskäytössä oleva kaivovesi tulisi tutkituttaa kolmen tai kuuden vuoden välein riippuen tutkittavasta aineesta. Tutkimuksen suorittaminen on yleensä omistajan vastuulla, ellei kunnan terveysviranomainen toisin määrää esimerkiksi mahdollisen terveyshaitan vuoksi. Jos kaivovesi haisee tai maistuu pahalle tai on epätavallisen väristä, olisi se syytä tutkituttaa välittömästi. [2; 5.]

2.2 Metallit ja niiden poisto

Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa 461/2000 on määritetty talousvedestä tutkittavat aineet sekä niiden hyväksymisrajat. Tutkittavat aineet voidaan jakaa joko mikrobiologisiin laatuvaatimuksiin, kemiallisiin laatuvaatimuksiin tai laatusuosituksiin. Laatuvaatimusten on täyttyttävä aina ja laatusuositusten tarkoituksena on varmistaa, että talousvesi on muutoinkin käyttötarkoitukseen soveltuvaa. Tällöin vedestä ei aiheudu terveydellistä haittaa, eikä se aiheuta muita ongelmia, kuten syöpymistä putkistoissa tai pyykkien värjäytymistä. Taulukossa 1 on arseenin, mangaanin, raudan ja uraanin raja-

arvot. Arseeni sisältyy kemiallisiin laatuvaatimuksiin, kun taas rauta ja mangaani laatusuosituksiin. Uraanille ei ole määritelty virallista raja-arvoa, mutta sille on määritelty suosituksia. [2; 6.]

Taulukko 1. Arseenin, mangaanin, raudan ja uraanin raja-arvot talousvedelle.

	Kemialliset laatuvaatimukset (µg/l)	Laatusuositukset (µg/l)		Suosituks (µg/l)
	Arseeni	Mangaani	Rauta	Uraani
Vesilaitos	10	50	200	-
Kaivovesi	-	100	400	-
STUK	-	-	-	100
WHO	-	-	-	110

2.2.1 Arseeni

Talousvedelle on määritelty arseenin raja-arvoksi 10 µg/l. Suomessa talousvesissä arseenipitoisuudet jäävät yleensä alle 1 µg/l, mutta riskialueilla pitoisuudet saattavat nousta 100–2000 µg/l. Arseeni on usein epäorgaanisessa muodossa, joka on vesiliukoinen. Luonnosta peräisin oleva arseeni kulkeutuu pohjaveteen, minkä lisäksi talousvedet voivat saastua tietyistä puunkyllästysaineista, kuten jo kielletyistä kupari-kromi-arseeni -kylästeistä (CCA), fossiilisten polttoaineiden käytöstä sekä kuparinjalostuksessa käytettävistä sulfidimalmeista. Yleiset yhdisteet, jotka esiintyvät luonnossa ja erityisesti vedessä ovat arseniitti ja arsenaatti. Näistä ensimmäinen esiintyy lähinnä vähähappisissa pohjavesissä ja jälkimmäinen runsashappisissa pintavesissä. [7, s. 6-7; 8, s. 76; 9.]

Arseeni on määritelty karsinogeeniseksi eli syöpää aiheuttavaksi aineeksi. Pitkäaikainen altistuminen saattaa lisätä tiettyjä hoidettavissa olevia ihosyöpätyyppien esiintymistä. Arseniitti ja arsenaatti kerääntyvät helposti kudoksiin, sillä niillä on vahva taipumus kiinnittyä proteiineihin, rasvoihin ja muihin solun rakenneosiin. [7, s. 6-7; 8, s. 77.]

Arseenin poistaminen vedestä voidaan tehdä joko käänteisosmoosilla tai massasuodattimella käyttäen joko aktivoitua alumiinioksidia tai rautamassaa. Arsenaatin poistoon soveltuvat kaikki kolme menetelmää, mutta arseniitin tapauksessa aktivoitu alumiinioksidi massasuodattimessa on paras vaihtoehto. Menetelmän valintaan vaikuttaa myös muiden aineiden kuten raudan ja mangaanin pitoisuudet vedessä. Näitä kah-

ta menetelmää on vertailtu taulukossa 2. Yksinkertaisin ja huolettomin tapa on kuitenkin liittyä kunnalliseen vesijohtoverkostoon. [10.]

Taulukko 2. Arseenin poistomenetelmien vertailua.

	Käänteisosmoosilaite	Massasuodatin
Veden laatu käsittelyn jälkeen	Sadeveden luokkaa. Poistaa haitalliset yhdisteet: arseeni, fluori, uraani ja nitraatti	Hyvää talousvettä. Poistaa haitalliset yhdisteet: arseeni, fluori ja uraani
Mekaaninen rakenne	Monimutkainen	Hyvin yksinkertainen
Jätteet	Sekajätettä	Arseenipitoinen massa ongelmajätettä, fluoripitoinen massa sekajätettä
Huollettavuus	Helppo, voidaan tehdä itse	Massan voi vaihtaa itse, mutta suositellaan huoltoliikettä
Tarkkailu	Yksinkertainen johtokykymittaus	Puolen vuoden välein arseeni- ja fluorianalyysi
Muiden aineiden vaikutus	Mangaanin ja raudan poisto ennen suodatusta	Arseeni, fluori, fosfaatti ja sulfaatti kuluttavan massan kapasiteettia

Käänteisosmoosilla voidaan poistaa arseenin lisäksi uraania, nitraattia, fluoridia sekä suolaa. Käänteisosmoosin perustana on osmoosi, jossa kaksi pitoisuudeltaan poikkeavaa liuosta kuten vettä on erotettuna puoliläpäisevällä kalvolla. Osmoosissa pitoisuuserot pyrkivät tasapainoon siten, että pienemmän pitoisuuden alueelta virtaa puhdasta vettä suuremman pitoisuuden puolelle, jolloin esimerkiksi suolapitoisuus laimenee. Kalvo pidättää suolan, jolloin ainoastaan vesi pääsee kulkemaan siitä läpi. Osmoottinen paine-ero saa aikaan veden virtauksen, joka tasoittuessaan estää veden virtauksen molempiin suuntiin. Käänteisosmoosissa taas periaate on samantapainen, mutta vastakkainen. Suuremman pitoisuuden puolelta saadaan puhdas liuotin eli vesi, virtaamaan pienemmän pitoisuuden alueelle, kun siihen kohdistetaan suurempi paine kuin mitä osmoottinen paine on. Tällöin saadaan suodatettua puhdasta vettä eli permeaattia ja jäljelle jää jätettä eli rejektiä. [11, s. 109–110; 12.]

2.2.2 Mangaani

Mangaani aiheuttaa pahaa makua ja hajua vedessä, pyykin sekä astioiden värjäytymistä sekä edistää vesiputkien korroosiota. Sitä esiintyy usein raudan yhteydessä, mutta sen poisto vedestä on raudan poistoa vaikeampaa. Veden värjäytyminen ja paha haju aiheutuvat putkistoon ja säiliöihin kerääntyvistä mangaanibakteereista, jotka va-

rastoivat mangaania. Myös maaperästä voi irrota mangaania veteen, erityisesti jos pohjavesi on vähähappista. Raja-arvo kaivovedelle on 100 µg/l ja vesilaitoksen talousvedelle 50 µg/l. [7, s.18.]

Tietyt mangaaniyhdisteet ovat pieninä pitoisuuksina välttämättömiä hivenaineita, mutta toiset yhdisteet suurina annoksia ovat myrkyllisiä. Tutkimusten mukaan mangaani aiheuttaa neurotoksisia oireita suurina pitoisuuksia kerääntymällä aivoihin ja häiritsemällä solutoimintaa. Aikuisilla suuri altistus aiheuttaa motoristen toimintojen hidastumista ja 1–12-vuotiailla lapsilla tämän lisäksi oppimis- ja käyttäytymishäiriöitä. Haitalliset vaikutukset kohdistuvat sikiöön raskausaikana. [7, s.18; 8, s. 279–280; 13.]

Mangaanin ja raudan poistamiseksi vedestä voidaan käyttää saostamista ja suodattamista. Vesi hapetetaan joko ilmastamalla tai kemikaalien avulla kuten kaliumperman-ganaatilla tai vetyperoksidilla. Mangaani esiintyy usein liukoisena Mn(II)-ionina, joka täytyy hapettaa mangaanioksidiksi usein kemikaaleja käyttämällä, sillä pelkkä ilmastus ei ole riittävä. Raudalla hapetus Fe (II):sta Fe (III):een ilmastamalla usein riittää. Hapetusreaktiossa hapettava aine luovuttaa elektroneja ja reaktion nopeus riippuu veden happamuudesta, jolloin korkeampi pH saa aikaan nopeamman reaktion. Mangaanin poisto vaatii korkeamman pH:n kuin rautaa poistettaessa. Hapetuksen seurauksena rauta ja mangaani saostuvat, jolloin vesi voidaan suodattaa esimerkiksi hiekkasuodattimella. Epäpuhtaudet jäävät suodatusmassaan, joka voidaan puhdistaa vastavirtapesussa, jolloin sitä ei tarvitse vaihtaa. [12; 14.]

2.2.3 Rauta

Rauta aiheuttaa maku- ja hajuhaittoja veteen, edistää korroosiota sekä värjää pyykkiä, astioita ja kylpyhuoneen keraamisia kalusteita. Rautaa esiintyy yleisesti pohjavedessä ja pintavedessä humukseen sitoutuneena ja sitä saattaa irrota myös jakeluverkon- ja laitteiden valurautaisista ja teräksisistä materiaaleista. Pelkistyneessä muodossa rauta on veteen liuenneena ja hapettuneessa muodossa taas saostuneena. Raja-arvo kaivoveden raudalle on 400 µg/l sekä vesilaitoksen talousvedelle 200 µg/l. Hyvässä vedessä rautaa on alle 100 µg/l. [5; 7, s. 20; 14.]

Rauta on tärkeä hivenaine, sillä se on tärkeässä asemassa hapen kuljetuksessa sitoutuneena hemoglobiiniin. Veren matala rautataso johtaa anemiaan, josta seuraa väsymystä ja heikkouden tunnetta. Anemiaa pidetään yhtenä maailman suurimpana mikro-

ravintoaineiden puutteesta johtuvana terveysuhkana. Liian suuri rautapitoisuus elimistössä taas voi aiheuttaa limakalvojen ärsytystä, huimausta sekä sydämen toimintahäiriöitä. Myrkytystä on kuitenkin vaikea saada normaaleissa olosuhteissa esimerkiksi vedestä. On kuitenkin olemassa perinnöllisiä sairauksia, kuten hemokromatoosi ja talassemia, joissa rautaa kertyy elimistöön ja se aiheuttaa vakavia oireita, kuten sydämen toimintahäiriöitä. [8, s. 219; 15, s. 135–136.]

Rautaa voidaan poistaa vedestä useilla eri menetelmillä. Ionivaihdolla voidaan poistaa pelkistynyt eli liuennut rauta. Ioninvaihdon peruseriaatteena on sitoa epätoivotut ionit ioninvaihtomassaan ja vaihtaa ne toisiin ioneihin. Ioninvaihtomassa voi olla joko anionista, kationista tai sekamassaa, joka sisältää molempia ja jolla voidaan poistaa kahta tai useampaa eri ionia samanaikaisesti. Raudan poistossa ioninvaihtomassa on kationista massaa raudan ollessa ionimuodossa ja anionista massaa raudan ollessa sitoutuneena esimerkiksi humukseen. Menetelmällä voidaan poistaa myös mangaania, uraania ja humusta sekä vähentää veden kovuutta. Veden kovuus riippuu siihen liuenneiden kalsium- ja magnesiumsuolojen määrästä, jolloin ionivaihdossa nämä suolat vaihdetaan natriumiksi. Samalla periaatteella voidaan poistaa rautaa ja mangaania. [12]

Käytetty massa kuluu ajan myötä, joten käyttöjakson jälkeen se tulee elvyttää. Elvytys voi tapahtua esimerkiksi väkevällä ruokasuolaliuoksella, joka vapauttaa massasta sidottu ionit, jolloin se pystyy taas sitomaan epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet huuhdotaan viemäriin. Ioninvaihtomassaan voi ajan kuluessa kehittyä biofilmi, joka vaikuttaa veden mikrobiologiseen laatuun sekä makuun ja hajuun. [11, s. 434; 12; 16.]

2.2.4 Uraani

Uraania esiintyy kolmella eri isotoopilla, jotka ovat ^{238}U , ^{235}U sekä ^{234}U . Yleisimmän isotoopin eli ^{238}U :n puolittumisaika on $4,5 \cdot 10^9$ vuotta. Sosiaali- ja terveysministeriö ei ole määritellyt uraanille virallista raja-arvoa, mutta Säteilyturvakeskus STUK on arvioinut raja-arvoksi säteilyn perusteella 100 µg/l. World Health Organization WHO on määritellyt raja-arvoksi 15 µg/l perustuen kemiallisiin vaikutuksiin ja 110 µg/l perustuen säteilyvaikutukseen. Suomen kallioperä on uraanipitoista, mikä saattaa johtaa pohjaveden saastumiseen. Uraani vaikuttaa joko kemiallisesti myrkkynä tai säteilemällä elimistössä. [5; 8, s. 521.]

Vaikka uraanille ei ole määritelty virallista raja-arvoa, sen hajoamistuotteena syntyvälle radonille on laatusuosituksissa määritelty raja-arvo 300 becquerel/l. Uraanin hajoamisessa syntyy radiumia, josta syntyy jälleen hajoamisen seurauksena radonia. Radon on karsinogeeninen, hajuton, väritön ja mauton radioaktiivinen kaasu, joka liukenee pinta- ja pohjaveteen herkästi. Se kerääntyy myös talojen rakenteisiin ja suuria pitoisuuksia hengitettäessä altistaa keuhkosityövälle pitkällä aikavälillä. Juotuna se voi myös lisätä mahasyövän riskiä. Sekä uraani että radon ovat alfa-aktiivisia radionuklideja. Niiden kantavuus on lyhyt, joten ne aiheuttavat vaurioita sisäisesti, eivätkä esimerkiksi ihon kautta. Suurilta osin radionuklidit erittyvät virtsan mukana, joten pitkään jatkunut altistuminen kasvattaa munuaissyövän riskiä. [6; 11, s. 218, 220.]

Uraania voidaan poistaa talousvedestä useilla eri menetelmillä. Koska uraani on haitallista ainoastaan juotuna, ei sitä tarvitse poistaa kuin ruuan valmistamiseen käytetystä vedestä sekä juomavedestä. Pora- ja rengaskaivojen tapauksessa parhaimmat poistomenetelmät ovat ioninvaihto, kalvosuodatus nanosuodatuksella sekä käänteisosmoosi. Ioninvaihtomenetelmä sopii jos vedestä täytyy poistaa myös muita yhdisteitä kuten rautaa tai mangaania. Suodattimessa voidaan käyttää sekamassoja, jolla voidaan käsitellä kaikki yhdisteet. Nanosuodatuksella ja käänteisosmoosilla päästään erittäin hyviin tuloksiin, sillä yli 99 % uraanista voidaan poistaa. Suodattimessa on usein esisuodatus, jolla voidaan poistaa kiintoaineita, jonka jälkeen aktiivihiihtisuodattimella parannetaan veden makua. [16.]

3 Vesinäytteiden analyysi- ja hajotusmenetelmät

3.1 Näytteiden esikäsittely

Näytteitä esikäsiteltäessä tulee erityistä huomiota kiinnittää kontaminaation ennaltaehkäisemiseen. Kontaminaatio voi tapahtua astioista tai käytetyistä reagensseista. Mitä enemmän näyte vaatii esikäsittelyä, sitä suuremmaksi kontaminaation riski kasvaa. ISO-5667-3 standardin mukaan vesinäytteet tulee säilyttää 1–5 °C:n lämpötilassa ja pimeässä ennen kestäväointiä. Kestäväöinnissä näytteeseen lisätään superpuhdasta typpihappoa siten, että sen happopitoisuus on 2 % (V/V). Happolisäyksellä varmistetaan analysoitavien alkuaineiden stabiilisuus mittaushetkeen saakka. Happo hidastaa näytteessä tapahtuvia mikrobiologia muutoksia, sekä estää metalleja tarttumasta säily-

tysastian pintaan. Kestävöinti jossain määrin myös muuttaa metallien suolat nitraattimuotoon eli vesiliukoiksi. [17, s. 91; 18.]

Vesinäytteistä voidaan metalleja mitata joko liukoisia pitoisuuksia tai kokonaispitoisuuksia. Jos näytteestä halutaan liukoinen metallipitoisuus, tulee samea näyte suodattaa vähintään 0,45 µm suodattimella ennen kestävöintiä. Kokonaismetallipitoisuuksia määritettäessä tulee suorittaa näytteen hajotus siihen soveltuvassa laitteistossa standardin SFS-EN ISO 15587-2 mukaan. Hajotuksessa esimerkiksi humukseen sitoutuneet metallit vapautuvat, jolloin näytteen metallipitoisuus on korkeampi kuin liukoisia pitoisuuksia mitattaessa. Hajotus voi tapahtua esimerkiksi vesihauteella, mikroaaltouunilla tai autoklaavilla. [19.]

3.2 Laadunvarmistus

Näytteitä käsiteltäessä ja standardiliuoksia valmistettaessa tulee käyttää muoviasioita, jotka happopestään ennen käyttöä. Suositeltuja muovilaatuja ovat esimerkiksi PTFE (polytetrafluorieteeni), PVC (polyvinyylikloridi) ja PET (polyetylenitereftalaatti). Muoviasioita käytetään, koska lasiastiat ovat huokoista materiaalia, jolloin tietyt alkuaineet sitoutuvat herkästi astian pintaan. Ennen käyttöä muoviasiat tulee happopestä. Happopesussa muoviasiat upotetaan noin 10 % typpihappoon vähintään 16 tunniksi, jonka jälkeen ne huuhdellaan puhtaalla mQ-vedellä viisi kertaa. Huuhdellut astiat kuivataan 60 °C:ssa lämpökaapissa kuivaksi. [19; 20.]

Mittauksissa käytetään QC-näytteitä (quality control), jonka avulla varmistetaan kalibroinnin onnistuminen mittausten alussa sekä ympäristöolosuhteiden vakaa tila mittausten aikana. Nollanäytteenä toimii usein puhdas vesi ja sitä käytetään, jotta mitattaessa varmistutaan mahdollisen kontaminaation huomaamisesta. Näytteistä tehdään rinnakkaisia määrittäyksiä, jotta voidaan arvioida analyysin satunnaisvirheiden suuruutta. Rinnakkaisten välisen keskiarvojen ero ei saa ylittää pitoisuusalueelle määritettyä mittausepävarmuutta. [20.]

3.3 Induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometri

3.3.1 Toimintaperiaate

ICP-MS -laitteistolla voidaan mitata pieniä pitoisuuksia lähes kaikkien alkuaineiden isotooppeja. Laitteisto soveltuu erinomaisesti nestemäisten näytteiden, kuten vesinäytteiden analysointiin, joissa pitoisuudet voivat olla $\mu\text{g/l}$ - tai ng/l - luokkaa. Laitteistolla päästään 0,1–0,01 $\mu\text{g/l}$ määritysrajoihin ja puhdastiloissa vieläkin pienimpiin arvoihin. [21, s. 204; 22, s. 282.]

Näyteliuokset ajetaan laitteeseen automaattisella näytteensyöttäjällä peristalttisen pumpun avulla. Peristalttinen pumpu vie näyteliuosta sumuttimeen (kuva 1, numero 1), johon johdetaan argonkaasua, mikä muuttaa näyteliuoksen aerosolimuotoon. Tämä mahdollistaa näytteen tasaisen kulkeutumisen sumutinkammioon (kuva 1, numero 2), jonka tarkoituksena on erottaa suuremmat pisarat jätteenä pois. Tasaisesti jakautuneet pienemmät pisarat jatkavat matkaa soihtuun (kuva 1, numero 3). [22, s. 282; 23, s. 5.]

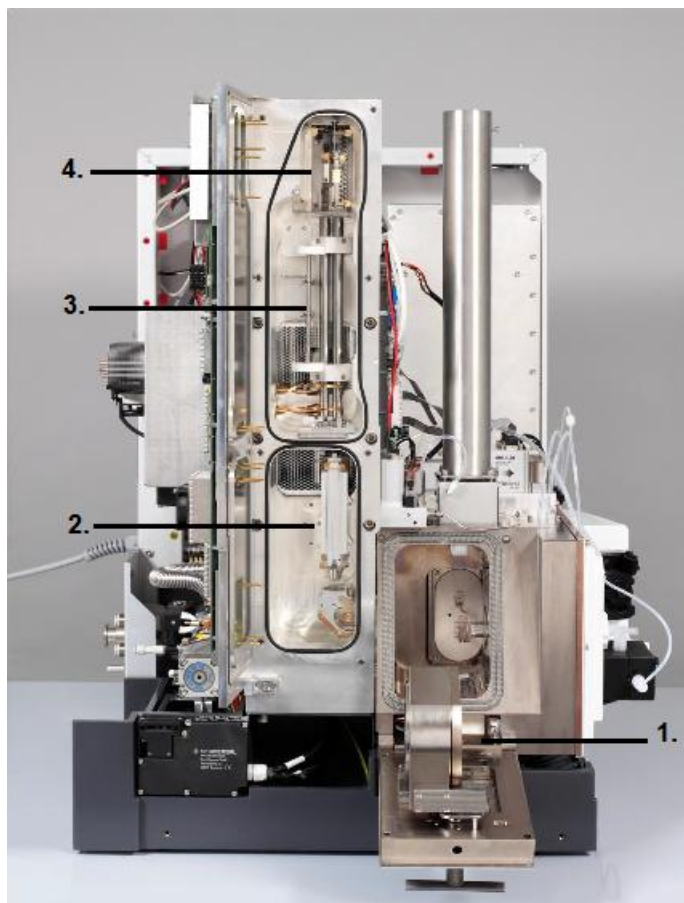


Kuva 1. ICP-MS iCAP Qc-laitteiston sumutin=1, sumutinkammio=2 sekä soihtu=3.
Kuva Hosmed Oy:n luvalla. [24.]

Suuritaajuisella radiosignaali (RF) synnytetään soihdun loppupään ympärillä olevaan kelaan magneettikenttä ja kun siihen johdetun argonkaasun atomit ionisoituvat, syttyy plasma. Plasma saavuttaa 6 000–10 000 K:n lämpötilan, joka johtaa aineiden ionisoitumiseen. Ionivirta jatkaa kartioiden läpi (kuva 2, numero 1), joiden tehtävänä on erottaa plasmatilan normaalipaine massaspektrometrin vaatimasta vakuumista. Kartioiden

jälkeen neutraalit ionit poistetaan vakuumiin ja positiivisesti ja negatiivisesti varautuneet ionit jatkavat kohti kaasukennoa. [22, s. 282; 23, s. 5; 24.]

Kaasukenno muodostuu neljästä litteästä sauvasta, jota kutsutaan flatapoliksi (kuva 2, numero 2). Flatapole on uutta teknologiaa ICP-MS iCAP Q:ssa eikä sitä löydy kaikista ICP-MS -laitteista. Kaasukennon tehtävänä on poistaa esimerkiksi polyatomisista yhdisteistä aiheutuvia häiriötekijöitä. Kaasukennon jälkeen tulee kvadrupoli, joka on neljästä identtisesti muotoillusta metallisauvasta rakentuva massa-varaussuhteen (m/z) erottaja. Kvadrupoli (kuva 2, numero 3) päästää yksittäin tietyn ionin, jolla on tietty massa-varaussuhde lävitseen detektorille, muuttamalla sauvoihin kohdistuvaa tasa- ja vaihtojännitettä. Kvadrupolin resoluutio eli erotuskyky on noin 0,7 amu:a (atomimassa yksikköä). Kvadrupoli ei siis pysty erottamaan samanmassaisia alkuaineita toisistaan. Ionin kuljettua kvadrupolin läpi, se osuu detektoriin (kuva 2, numero 4). Detektori rakentuu elektronimonistimesta, joka mahdollistaa jokaisen ionin tarkan määrittämisen. Elektronimonistin muuttaa ionien energian sähköimpulssiksi, jonka voimakkuus on verrannollinen ionien määrään. [21, s. 128; 22, s. 283; 25.]



Kuva 2. Edestä avattu ICP-MS iCAP Qc -laitteisto. 1= kartiot, 2= flatapoli, 3= kvadrupoli ja 4= detektori. Kuva Hosmed Oy:n luvalla. [24.]

3.3.2 Mittausten häiriötekijät ja niiden vähentäminen

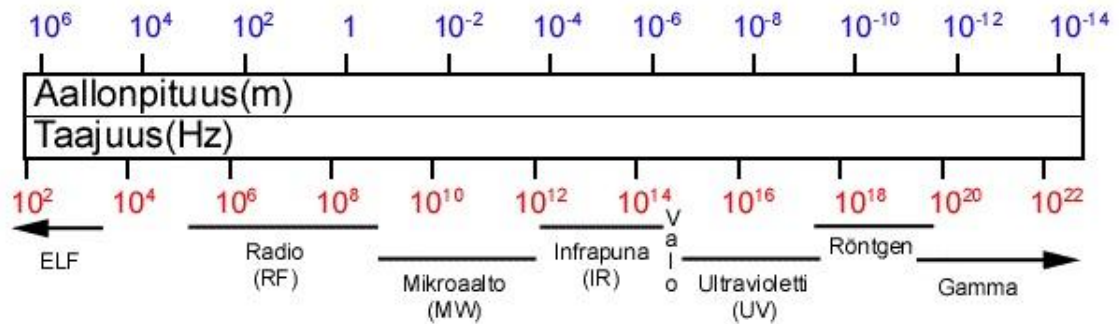
Tutkittavilla alkuaineilla voi esiintyä isobaarisia tai polyatomisia häiriötekijöitä, jotka vaikuttavat mittaustuloksiin. Isobaariset häiriötekijät syntyvät, jos näytteessä on samanmassaisia alkuaineita, joita ei voida erottaa laitteella, kuten ^{58}Ni ja ^{58}Fe . Esimerkki polyatomisesta häiriötekijästä on ^{56}Fe :aa mitattaessa $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ aiheuttaa häiriötä. Tällaiset häiriötekijät voidaan usein korjata käyttämällä toista isotooppia tai laskemalla häiritsevän isotoopin vaikutus niiden suhteellisten osuuksien avulla. Jotkin alkuaineet esiintyvät kuitenkin vain yhdellä isotoopilla, kuten $^{75}\text{As}^+$, jonka mittaukseen $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ aiheuttaa häiriötä. Tällaisia häiriöitä voidaan vähentää kaasukennossa. Myös matriisista eli näytteestä voi aiheutua häiriötä korkean suolapitoisuuden tai kiintoainepitoisuuden takia. Tällöin laitteiston komponentit likaantuvat ja alentavat sen herkkyyttä. Matriisista aiheutuvaa häiriötä voidaan vähentää esimerkiksi laimentamalla näytettä. [21, s. 205; 24; 26, s. 100.]

Kaasukenno on tärkeä työkalu häiriötekijöiden poistamiseen. Kaasukennossa käytetään kolmea eri tekniikkaa: törmäyskaasua, massakatkaisua (LMCO, Low Mass Cut Off) ja energiasuodatusta (KED, Kinetic Energy Discriminator). Kaasukennossa oleva törmäyskaasu, usein helium, törmää kennoon tuleviin ioneihin ja ionisoituneisiin molekyyleihin. Tällöin ionien lentonopeus alenee. Polyatomisten ionien nopeus hidastuu voimakkaammin kuin monoatomisten, sillä ne ovat painavampia eivätkä ne tällöin pääse kaasukennon lävitse. Massakatkaisun ideana on estää pienimassaisten ionien kulku kaasukennon lävitse. Esimerkiksi ^{56}Fe :lle katkaisuraja voi olla 39, jolloin sitä kevyemmät ionit eivät pääse detektorille. KED-toiminnolla kaasukennoon muodostuu potentiaalivalli eli positiivinen jännite-ero kaasukennon ja kvadrupolin välille. Koska kennossa ionien lentonopeus alenee törmäyskaasun takia, liian hitaasti lentävät ionit eivät pääse potentiaalivallin ylitse. [24; 25.]

3.4 Mikroaaltouuni

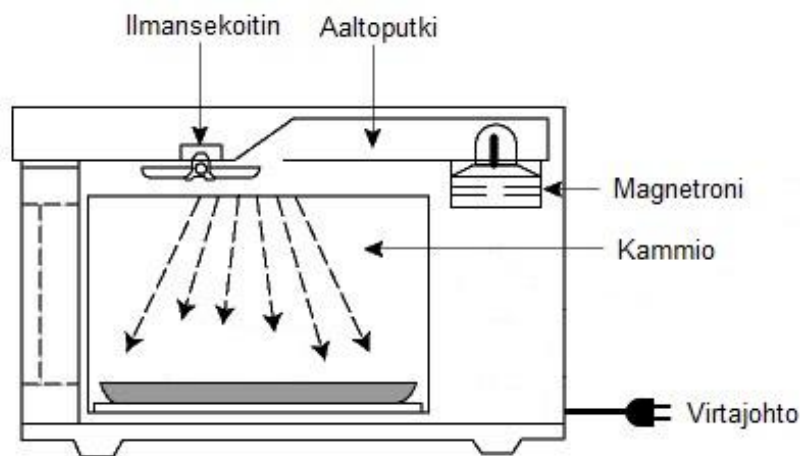
3.4.1 Mikroaaltouunin toiminta

Mikroaaltouunin toiminta perustuu sähkömagneettiseen säteilyyn eli mikroaaltoihin. Mikroaaltouunissa käytetään joko 2,45 GHz tai 900 MHz taajuutta ja 12,2 cm tai 33,3 cm aallonpituutta. Kotikäyttöisissä mikroaaltouuneissa käytetään usein näistä kahdesta pienempää taajuutta ja aallonpituutta. Sähkömagneettiseen spektriin mikroaallot asettuvat radioaaltojen ja infrapuna-aaltojen väliin kuten kuvasta 3 nähdään. Laitteessa oleva magnetroni muuttaa sähköenergian mikroaalloiksi. Magnetroni on diodi, joka rakentuu anodista ja katodista. Lämmitettävällä katodilla olevat elektronit liikkuvat kohti anodia, joka koostuu useista onkaloista. Elektrodiin liikerata muuttuu anodia kohtisuorassa olevan magneettikentän takia. Kun liikeradaltaan poikkeutetut elektrodit kulkevat anodin onkaloiden läpi, liike saa sähkökentän ja sitä vasten kohtisuorassa olevan magneettikentän värähtelemään, jolloin syntyy mikroaalloja. [26, s. 4, 16, 18.]



Kuva 3. Sähkömagneettinen spektri (muokattu). [27.]

Kuvan 4 tarkoituksena on havainnollistaa yksinkertaista mikroaaltouunin rakennetta. Magnetronin synnyttämät mikroaallot kulkevat aaltoputkea pitkin kohti uunin kammiota. Kammiossa mikroaallot heijastuvat metallisista seinistä ja ilmansekoittimesta. Useimmissa mikroaaltouuneissa on lisäksi pyörivä alusta, jonka avulla mikroaallot jakautuvat tasaisemmin. [26, s. 19.]



Kuva 4. Havainnollistava kuva kotikäyttöisestä mikroaaltouunista (muokattu). [28.]

Kun mikroaallot osuvat lämmitettävään näytteeseen, ne imeytyvät siinä oleviin vesimolekyyleihin. Vesimolekyylit ovat polaarisia, jolloin niissä on positiivisesti ja negatiivisesti varautuneet päät. Ne värähtelevät mikroaaltojen sähkökentän mukaisesti ja osuessaan toisiinsa syntyy lämpöä. Mikroaaltojen taajuus on optimaalinen vesimolekyylien jatkuvaan värähtelyyn, sillä aika joka tarvitaan mikroaaltojen oskilloitumiseen eli värähtelyyn, on sama minkä vesimolekyyli tarvitsee kääntyäkseen 180° . [28.]

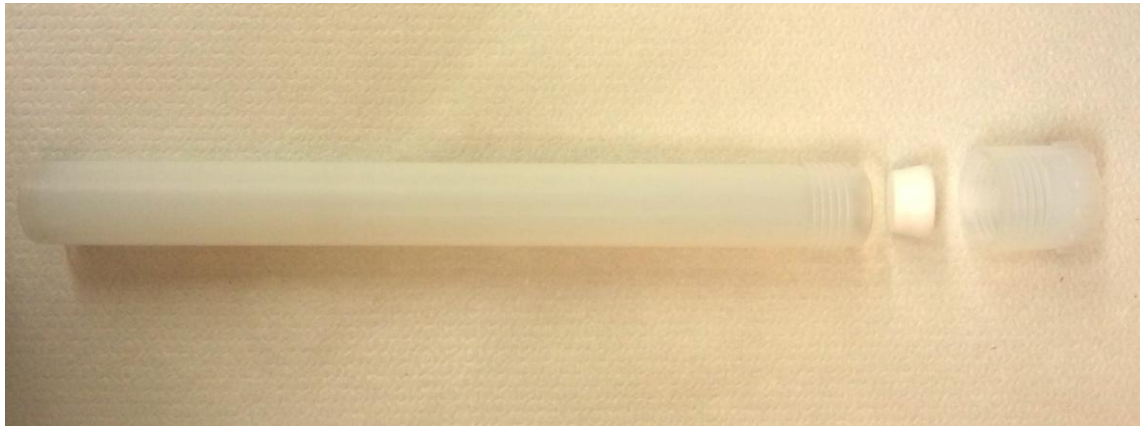
3.4.2 Märkäpolttolaitteisto

Laboratoriokäyttöinen mikroaaltouuni on märkäpolttoon suunniteltu laitteisto jolla voidaan hajottaa niin kiinteitä kuin nestemäisiä näytteitä. Mikroaaltouuniavusteisessa märkäpoltossa hajotusastiassa olevaan näytteeseen, kuten vesinäytteeseen, lisätään esimerkiksi typpihappoa ja se hajotetaan mikroaaltouunissa paineen ja lämmön avulla. Tällöin metallit ja niiden suolat muuttuvat nitraattimuotoon, jolloin ne ovat täysin vesiliukoisia ja mahdollisia mitata. Märkäpoltton toimintaperiaate energian hyödyntämisen kannalta on samanlainen kuin tavallisen kotikäyttöisen mikroaaltouunin. Mikroaallot saavat näytteessä olevat ionit ja pooliset yhdisteet värähtelemään ja liikenopeuden kasvaessa syntyy lämpöä. Ero syntyy suljetun astian käytöstä jossa lämpötila nousee huomattavasti paineen noustessa. Tällöin reaktionopeus nousee, mikä johtaa märkäpoltton nopeutumiseen sekä saantojen paranemiseen. Suljetulla astialla estetään haihtuvien metallien kuten arseenin, boorin, kromin ja elohopean poistuminen näytteestä. Mikroaaltouuni on SFS-EN ISO 15587-2 standardissa hyväksytty hajotusmenetelmä kokonaismetallipitoisuuksien määrittämisessä. Kuvassa 5 on MARSXpress -merkkinen märkäpolttolaitteisto, jonka sisällä on 40 astiaa sisältävä pyörivä roottori. [21; 22, s. 91; 30, s. 192.]



Kuva 5. MARSXpress- merkinen märkäpolttolaitteisto.

Hajotusastioiden (kuva 6) lämpötiloja voidaan seurata erilaisin menetelmin. Tällöin varmistetaan, ettei astioiden lämpötila nouse liian korkeaksi ja aiheuta liian kovaa painetta, jolloin astian suojatulppa murtuu. Lämpötilaa voidaan seurata joko suoraan mittaamalla hajotusastian sisällä olevan liuoksen lämpötilaa tai epäsuorasti mittaamalla itse hajotusastian lämpötilaa. Liuoksen lämpötilaa voidaan mitata optisen kuidun avulla ja hajotusastian lämpötilaa IR emission avulla. [26, s. 245.]



Kuva 6. Vasemmalta oikealle on MARSXpress-märkäpolttolaitteiston hajotusastia, suojatulppa sekä korkki.

4 Validointi

Validoinnilla varmistetaan erilaisten parametrien avulla menetelmän soveltuvuutta tarkoitettuun käyttöön. Sen suorittamisella saadaan luotettavampaa tietoa määrittelyn varmuudesta, josta on hyötyä niin yritykselle kuin asiakkaallekin. Validointi voidaan suorittaa joko laajana tai suppeana validointina. Laajempaa validointia käytetään muun muassa silloin, kun täysin uusi menetelmä otetaan käyttöön. Tällöin tutkittavia ominaisuuksia ovat spesifisyys, selektiivisyys, mittausalue, lineaarisuus, herkkyys, toteamisraja, määrittäysraja, tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus ja mittausepävarmuus. Jos menetelmän esikäsittely muuttuu, validointi voidaan tehdä suppeammin, jolloin tutkittavat ominaisuudet valitaan tilanteen ja menetelmän mukaan. [31, s. 6.]

4.1 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyys- ja selektiivisyyskokeilla varmistutaan, että menetelmällä mitataan sitä mitä on tarkoitus mitata. Mitattava signaali tulee tällöin ainoastaan mitattavasta yhdisteestä

eli analyytista. Spesifisessä menetelmässä saadaan signaali yhdelle analyytille, kun selektiivisessä menetelmässä signaali saadaan useille yhdisteille, mutta analyytin signaali kuitenkin erotetaan muista saaduista signaaleista. [31, s. 9.]

4.2 Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalue muodostuu analyytin pitoisuusalueesta, jossa voidaan luotettavasti sanoa tuloksen olevan se mitä menetelmä antaa. Mittausalueen alkupäässä rajoittavana tekijänä ovat menetelmän toteutamis- ja määritysrajat, jotka myös luovat epävarmuutta määrittelyyn. Mittausalueen loppupäässä taas vastaan voi tulla mittalaitteen kyky erottaa pitoisuuden muutoksia suurilla pitoisuuksilla. Mittausalueella voi olla useampia lineaarisuusalueita, jolloin esimerkiksi pienille ja suurille pitoisuuksille voi olla omat kalibrointisuoransa. [31, s. 16.]

Kalibrointi voidaan tehdä mittausalueelle joko lineaarisena tai epälineaarisenä. Lineaarinen kalibrointi tapahtuu ensimmäisen asteen yhtälön avulla käyttämällä pienimmän neliösumman suoraa funktion sovittamiseen. Epälineaarisen kalibroinnin arviointi voidaan taas suorittaa toisen asteen yhtälön avulla. [31, s. 16–17.]

4.3 Herkkyys

Menetelmän herkkyys merkitsee kykyä havaita näytteen pitoisuuden pienet muutokset. Kun pitoisuuden pieni muutos saa aikaan suuren muutoksen detektorissa, voidaan sanoa menetelmän olevan herkkä. Herkkyyttä voidaan arvioida kalibrointisuoran kulmakertoimen avulla. Lineaarisessa kalibroinnissa herkkyys voidaan ottaa suoraan suoran kulmakertoimesta. Epälineaarisen kalibroinnissa herkkyys määritetään epälineaarisen kalibrointialueen keskipisteen tangentin kulmakertoimen avulla. [31, s. 28.]

4.4 Määritysraja

Määritysraja LOQ (limit of quantitation) määritellään pienimpänä analysoitavan aineen pitoisuutena, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella. Tällöin voidaan sanoa, että näytteessä oleva pitoisuus poikkeaa yleensä 95 %:n tilastollisella todennäköi-

syydellä merkittävästi nollasta. Määritysrajaa arvioidaan nollanäytteiden keskiarvon ja keskihajonnan avulla. [31, s. 29–30.]

4.5 Toteamisraja

Toteamisraja LOD (limit of detection) merkitsee pienintä pitoisuutta, jolla voidaan luotettavasti sanoa, sisältääkö näyte tutkittavaa ainetta vai ei. Mitatun aineen pitoisuus tulee olla niin suuri, että voidaan luotettavasti sanoa mittaustuloksen johtuvan aineesta itsestään eikä taustan aiheuttamasta häiriöstä. Toteamisraja arvioidaan nollanäytteiden keskiarvon ja keskihajonnan avulla. [31, s. 29–30.]

4.6 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuus kertoo mittaustulosten yhtenäisyydestä, kun mittaukset suoritetaan lyhyen aikavälin sisällä samalla menetelmällä, joko samalla tai eri mittauslaitteistolla saman tai eri tekijän toimesta. Toistettavuutta tutkitaan mittaamalla samoja vesinäytteitä useampina erillisinä mittauspäivinä ja arvioimalla niiden keskihajontoja. Tulosten hajonta voi koostua sarjojen sisäisestä hajonnasta ja sarjojen välisestä hajonnasta. Usein sarjan sisäinen hajonta on pienempi kuin sarjojen välinen hajonta. [31, s. 40–41.]

Menetelmän uusittavuus kertoo mittausten välisestä yhtenevyydestä, kun yksittäiset mittaukset suoritetaan pitkällä aikavälillä samalla tai eri menetelmällä, eri mittauslaitteilla, eli laboratorioissa ja eri tekijöiden toimesta. Tämä tapahtuu vertailukokeilla, joissa eri laboratorioiden välisiä vertailunäytteiden tuloksia verrataan keskenään. [31, s. 40.]

4.7 Tarkkuus

Tarkkuudella arvioidaan menetelmällä saatujen tulosten keskiarvon yhteensopivuutta todelliseen arvoon verrattuna. Menetelmän tarkkuutta arvioidaan sertifioitujen referenssimateriaalien avulla. Sertifioidulla referenssimateriaalilla on akkreditoidun laboratorion sertifikaatti materiaalin pitoisuuksista, jotka asettuvat tietylle välille. Referenssimateriaalien mittaustuloksia voidaan verrata annettuihin arvoihin. [17, s. 36; 31, s. 33–34.]

4.8 Takaisinsaanto

Takaisinsaannon tarkoituksena on arvioida menetelmän oikeellisuutta sekä systemaattista virhettä. Tarkoituksena on tutkia, sisältääkö analysoitava näyte yhdisteitä, jotka häiritsevät mittausta. Takaisinsaantonäytteeseen, jonka pitoisuus tunnetaan, lisätään tunnettu määrä mitattavaa analyyttiä ja tuloksista lasketaan saantoprosentti. [31, s. 34]

KOKEELLINEN OSUUS

5 Materiaalit ja menetelmät

5.1 Näytteet

Näytteinä oli kahdesta eri taloudesta otettua talousvesinäytettä. Ensimmäinen näyte otettiin kunnallisesti vesijohtoverkostosta Helsingissä ja toinen näyte porakaivosta Karkkilan alueelta. Näytteenotto tapahtui laboratoriolta saadun näytteenotto-ohjeen mukaisesti. Molemmista pisteistä näytteitä otettiin yhteensä neljä litraa yhden litran korkillisiin tehdaspuhtaisiin muovipulloihin, jotta näytteitä olisi varmasti riittävästi kaikkia mittauksia varten. Näytteenoton ajaksi vesihanasta poistettiin roskasihti ja veden annettiin valua noin viisi minuuttia tasaisella nopeudella veden lämpötilan tasaantumiseksi. Muovipullojen suuta tai korkkien sisäpintoihin vältettiin koskemasta kontaminaation ehkäisemiseksi. Näytteitä säilytettiin jääkaapissa + 2 – + 6 °C:ssa yhden vuorokauden ajan ja kuljetuksen ajan kylmälaukussa kunnes ne kestävästi happolisäyksellä laboratoriossa.

Vesijohtoverkosta otetun näytteen alkuainepitoisuuksien oletettiin olevan pieniä, sillä kunnallisten vesijohtovesien laatua tarkkaillaan vesilaitoksella eikä vedessä näytteenottohetkellä ollut havaittavissa väri-, maku- tai hajuhaittoja. Porakaivosta otetun näytteen sen sijaan oletettiin sisältävän rautaa ja/tai mangaania mahdollisesti yli laatusuosituksen, sillä vesinäytteessä oli havaittavissa selvästi maku- ja hajuhaittoja näytteenottohetkellä.

Referenssimateriaaleja oli kaksi erilaista. TMRain-04 referenssimateriaali oli pohjavesinäyte Grimsby, Ontariosta, joka oli kestävä 0,2 % typpihappopitoisuuteen. Tar-

kasteltavien alkuaineiden pitoisuudet olivat pieniä ja ne jakautuivat noin 0,2–25 µg/l välille. Toinen referenssimateriaali, TMDA-70, oli tehty suodatetusta ja laimennetusta Ontariojärven vedestä ja kestävyöity 0,2 % typpihappoon. Sen alkuainepitoisuudet olivat noin 40–370 µg/l välillä.

5.2 Laitteistot ja käytetyt reagenssit

ICP-MS -laitteisto oli Thermo Scientificin iCAP Qc, jolla mitattiin vesinäytteiden metallipitoisuudet. Vesinäytteet hajotettiin CEM:in MARSXpress-merkkisellä mikroaaltouunilla laitteen käyttöohjeen mukaisesti. Vesihaudehajotuksessa käytettiin Haawke W19 Fisons -merkkistä vesihaudetta.

Jokaiselle mittauspäivälle valmistettiin uudet standardiliuokset (V1-V4) sekä kontrollinäyte (QC) taulukon 3 mukaisesti. Standardiliuokset (V1-V4) valmistettiin arseenin, mangaanin, raudan ja uraanin Romil Element Reference Solutionilla (1000 ppm PrimAg-plus) ja kontrollinäyte (QC) arseenin, mangaanin, raudan ja uraanin AccuTrace Reference Standardilla (1000 µg/l Plasma Emission Standard). Liuosten valmistamisessa käytettiin superpuhdasta typpihappoa (Romil Super Purity Acid 1000 µg/l) ja ioninvaihtohartsilla (Millipore Synergy UV System) puhdistettua vettä (mQ-vesi). Liuokset valmistettiin samoin tavoin mikroaaltouunihajotuksen näytteiden ja vesihaudehajotuksen näytteiden mittauksia varten happopestyjä muoviastioita käyttäen.

Taulukko 3. Mittauksiin tehtyjen standardiliuosten ja kontrollinäytteen pitoisuudet.

	V4	V3	V2	V1	QC
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	100	10	1	0,1	5
Mn	100	10	1	0,1	5
Fe	100	10	1	0,1	10
U	100	10	1	0,1	5

5.3 Validointi

Tässä opinnäytetyössä validointi suoritettiin niin sanotusti suppeana validointina sillä näytteiden esikäsittelyn muutosta haluttiin tutkia. Tutkittaviksi ominaisuuksiksi valittiin määrittäysraja, toteamisraja, toistettavuus ja tarkkuus. Näiden lisäksi tehtiin takaisinsäntökokeet.

Määrittäysrajoja oli aikaisemmin arvioitu, kun ICP-MS -laitteistoa otettiin käyttöön. Ne oli tehty US EPA Method 200.8 mukaan, joka on erilainen kuin Suomen Ympäristökeskuksen ohje, jonka mukaan tämä validointi tehtiin. Määrittäysrajan arviointia varten nollanäytteistä laskettiin keskiarvot ja keskihajonnat. Määrittäysrajaa arvioitiin nollanäytteiden avulla kaavan 1 mukaisesti.

Määrittäysraja

$$LOQ = \mu_B + 5s \quad (1)$$

μ_B = nollanäytteen keskiarvo
 s = nollanäytteen keskihajonta

Toteamisrajaa arvioitiin nollanäytteiden avulla kaavan 2 mukaisesti.

Toteamisraja

$$LOD = \mu_B + 3s \quad (2)$$

μ_B = nollanäytteen keskiarvo
 s = nollanäytteen keskihajonta

Toistettavuutta tutkittiin arvioimalla vesinäytteiden rinnakkaisten määritysten keskiarvojen ja keskihajontojen avulla kaavan 3 mukaisesti.

Toistettavuus

$$\text{Toistettavuus} = \frac{\mu_n}{s} \cdot 100 \% \quad (3)$$

μ_n = näytteiden keskiarvo
 s = näytteiden hajonta

Tarkkuutta arvioitiin referenssimateriaalien avulla laskemalla virheprosentti mitattujen arvojen ja referenssimateriaalien sertifioitujen arvojen välille kaavan 4 mukaisesti.

Tarkkuus

$$\text{Virhe- \%} = \frac{X - \mu}{\mu} \cdot 100 \% \quad (4)$$

X = määritetty arvo
 μ = tunnettu arvo

Takaisinsaantotestit tehtiin menetelmän oikeellisuuden arvioimiseksi. Saantoprosentit laskettiin kaavalla 5.

Saantoprosentti

$$\text{Saanto- \%} = \frac{c_2 - c_0}{c_1} \quad (5)$$

c_2 = mitattu pitoisuus lisäyksellä
 c_0 = näytteen alkuperäinen pitoisuus
 c_1 = lisätty pitoisuus

5.4 Mikroaaltouunihajotus

Mikroaaltouunihajotuksessa näytteitä pipetoitiin 20 ml ja superpuhdasta typpihappoa 5 ml MARSXpress-laitteiston teflonastioihin. Astia suljettiin puoliautomaattisella avaaja-/sulkijalaitteella (CEM MARSXpress Capping Station) ja asetettiin mikroaaltouunin roottoriin, jossa on mahdollista hajottaa 40 näytettä kerrallaan. Näytteet hajotettiin mikroaaltouunissa laitteen valmistajan suosittelemalla Vesinäytteet 1600W- ohjelmalla (taulukko 4). Ohjelman loputtua tulostettiin listaus saavutetuista tavoitelämpötiloista, joita laite seurasi kahdella IR-anturilla. Astioiden jäähtyttyä ne avattiin käsin vetokaapissa, jolloin happohöyryt purkautuivat astioista. Näytteet siirrettiin kvalitatiivisesti 50 ml:n muovisiin mittapulloihin ja täytettiin merkkiin mQ-vedellä. Näytteet laimennettiin typpihapon suhteen 2 %:iin mQ-vedellä tilavuuksiltaan 10 ml näyteputkiin ja mitattiin ICP-MS -laitteistolla ohjeistuksen mukaisesti.

Taulukko 4. Vesinäytteiden hajotusohjelma.

Vesinäytteet 1600 W - ohjelma	
Teho	1600 W
Nousuaika	15 min
Tavoitelämpötila	175 °C
Pitoaika	10 min

Nollanäytteenä käytettiin mQ-vettä, jonka hajotus tapahtui samoin tavoin kuin vesinäytteiden hajotus. Nollanäytteet mitattiin, jotta varmistuttiin menetelmän soveltuvuudesta sekä käytettyjen reagenssien ja astioiden puhtaudesta. Molempia referenssimateriaaleja, TMRAIN-04 ja TMDA-70, hajotettiin mikroaaltouunissa ja mitattiin kahtena erillisenä mittauskertana. Takaisinsaantoa varten valmistettiin molemmille näytteille omat takaisinsaantoliuoksensa. Takaisinsaantoliuokset valmistettiin arvioimalla kullekin alkuaineelle sopiva pitoisuus liuoksessa siten, ettei pitoisuus ylittäisi standardisuoraa tai, että lisäystä olisi vaikea havaita liian pienen pitoisuuden muutoksen vuoksi. Lisäys oli noin puolet enemmän näytteiden alkuperäisistä metallipitoisuuksista. Takaisinsaantoliuosta pipetoitiin teflonastioihin näytteiden joukkoon ja sekoitettiin huolellisesti ja hajotettiin samalla ohjelmalla kuin talousvesinäytteet. Takaisinsaantonäytteitä tehtiin kuusi rinnakkain ja mitattiin kahtena erillisenä kertana.

5.5 Vesihaudehajotus

Vesihaudehyajotuksessa kestävöityjä näytteitä lämmitettiin vesihauhteessa (60 °C) tunnin ajan. Jäähtyneet näytteet pipetoitiin 10 ml näyteputkiin ja mitattiin ICP-MS iCAP QC -laitteistolla.

Nollanäytteitä (mQ-vesi) hajotettiin jokaisella mittauskerralla mahdollisen kontaminaation huomaamisen takia. TMRain-04 ja TMDA-70 referenssinäytteitä hajotettiin vesihauhteella ja mitattiin vain yhtenä kertana. Takaisinsaantonäytteiden kohdalla valmistetut takaisinsaantoliuokset pipetoitiin näytteiden joukkoon, sekoitettiin huolellisesti ja hajotettiin vesihauhteessa kahtena erillisenä mittauspäivänä. Takaisinsaantoliuokset olivat pitoisuuksiltaan samat kuin mikroaaltouunihajotukseen valmistetut takaisinsaantoliuokset eli pitoisuuksiltaan noin puolet enemmän kuin näytteiden alkuperäiset pitoisuudet.

5.6 Tilastolliset analyysit

Menetelmiä vertailtaessa käytettiin apuna tilastollisia testejä. Menetelmien vertailu tapahtui tilastollisesti Studentin t-testillä Excel-ohjelmaa käyttäen, sillä otoskoko eli toistojen lukumäärä oli suhteellisen pieni eli alle 30 toistoa. Aluksi suoritettiin F-testi, jolla määritettiin käytettäisiinkö t-testiä samansuuruisille vai erisuuruisille variansseille ja näiden tulosten perusteella valittiin sopivin Studentin t-testi. Tulosten tulkinta tapahtui p-arvon perusteella. Jos p-arvo oli suurempi kuin valittu merkitsevyystaso, joka tässä tapauksessa oli 0,05 niin nollahypoteesi jäi voimaan. Tällöin voitiin sanoa, ettei menetelmien välillä ole tilastollisesti merkitsevää eroa. Jos p-arvo oli pienempi kuin 0,05 niin nollahypoteesi hylättiin ja todettiin, että menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevä ero.

6 Tulokset

6.1 Mikroaaltouunihajotus

6.1.1 Määrittys- ja toteamisraja

Määrittys- ja toteamisrajat mangaanille, raudalle, arseenille ja uraanille on esitetty taulukossa 5. Nollanäytteiden mittaustulokset ovat liitteessä 1.

Taulukko 5. Määrittys- ja toteamisrajat nollanäytteelle mikroaaltouunihajotuksessa.

	Määrittysraja (µg/l)	Toteamisraja (µg/l)
55Mn	1,7	1,1
56Fe	3,2	2,1
75As	0,5	0,4
238U	0,2	0,1

6.1.2 Toistettavuus

Toistettavuuden tulokset mikroaaltouunihajotuksessa vesijohtoverkosta ja kaivosta otetuille näytteille ovat taulukossa 6. Toistettavuus on laskettu kolmen erillisen mittauspäivän tuloksista, jotka ovat liitteessä 2.

Taulukko 6. Toistettavuus molemmilla näytteillä mikroaaltouunihajotuksessa.

Vesinäyte	55Mn	56Fe	75As	238U
Vesijohtoverkko	12 %	16 %	32 %	63 %
Kaivovesi	4 %	2 %	6 %	63 %

6.1.3 Tarkkuus

Referenssimateriaalin TMRAIN-04 ja TMDA-70 keskiarvojen tulokset ovat taulukossa 7. Taulukosta nähdään myös referenssimateriaalien ilmoitettu vaihteluväli sekä mitattujen näytteiden virheprosentit. Liitteessä 3 on taulukoituna jokaisen alkuaineen yksittäiset mittaustulokset.

Taulukko 7. Referenssinäytteiden (TMRAIN-04 ja TMDA-70) mittaustulokset mikroaaltouunihajotuksessa.

TMRAIN-04	Ilmoitettu pitoisuus (µg/l)	Vaihteluväli (µg/l)	Mitattujen keskiarvo (µg/l)	Virhe-%
55Mn	6,70	6,05–7,35	6,88	3 %
56Fe	24,70	20,70–28,70	31,32	27 %
75As	1,14	0,96–1,32	1,20	5 %
238U	0,29	0,26–0,32	0,31	7 %

TMDA-70	Ilmoitettu pitoisuus (µg/l)	Vaihteluväli (µg/l)	Mitattujen keskiarvo (µg/l)	Virhe-%
55Mn	302,0	279,0–325,0	300,9	-0,4 %
56Fe	368,0	330,9–405,1	361,1	-2 %
75As	40,7	36,31–45,09	40,88	0,4 %
238U	55,9	50,66–61,14	57,75	3 %

6.1.4 Takaisinsaanto

Takaisinsaantonäytteiden tuloksista saadut saantoprosentit molemmille näytteille on taulukossa 8. Mittausten yksittäiset tulokset ovat kokonaisuudessaan vesijohtoverkon näytteelle liitteessä 4 ja kaivovesinäytteelle liitteessä 5.

Taulukko 8. Takaisinsaantoprosenttien keskiarvot vesijohtoverkko- ja kaivovesinäytteille mikroaaltouunihajotuksessa.

Vesinäyte	55Mn	56Fe	75As	238U
Vesijohtoverkko	100 %	103 %	112 %	111 %
Kaivovesi	99 %	106 %	104 %	113 %

6.2 Vesihaudehajotus

6.2.1 Määrittämis- ja toteamisraja

Taulukossa 9 on esitetty määrittämis- ja toteamisrajat nollanäytteelle vesihaudehajotuksessa. Nollanäytteiden mittaustulokset ovat liitteessä 6.

Taulukko 9. Määrittämis- ja toteamisrajat nollanäytteelle
vesihaudehajotuksessa.

	Määrittämisraja (µg/l)	Toteamisraja (µg/l)
55Mn	0,040	0,030
56Fe	4,500	2,900
75As	0,020	0,010
238U	0,002	0,001

6.2.2 Toistettavuus

Toistettavuus vesijohtoverkon ja kaivoveden näytteelle vesihaudehajotuksessa ovat taulukossa 10. Mittaustulokset ovat liitteessä 7.

Taulukko 10. Toistettavuus molemmilla näytteillä
vesihaudehajotuksessa.

Vesinäyte	55Mn	56Fe	75As	238U
Vesijohtoverkko	3 %	2 %	5 %	3 %
Kaivovesi	2 %	1 %	1 %	2 %

6.2.3 Tarkkuus

Vesihautteella hajotettujen TMRAIN-04 ja TMDA-70 referenssinäytteiden mittaustulokset ovat taulukossa 11. Mittaustulokset löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä 8.

Taulukko 11. Referenssinäytteiden (TMRAIN-04 ja TMDA-70) mittaustulokset vesihaudehajotuksessa.

TMRAIN-04	Ilmoitettu pitoisuus (µg/l)	Vaihteluväli (µg/l)	Mitattujen keskiarvo (µg/l)	Virhe-%
55Mn	6,7	6,1–7,4	6,3	-6 %
56Fe	24,7	20,7–28,7	25,5	3 %
75As	1,1	0,96–1,32	1,15	0 %
238U	0,3	0,26–0,32	0,32	10 %

TMDA-70	Ilmoitettu pitoisuus (µg/l)	Vaihteluväli (µg/l)	Mitattujen keskiarvo (µg/l)	Virhe-%
55Mn	302,0	279,0–325,0	306,8	2 %
56Fe	368,0	330,9–405,1	386,0	5 %
75As	40,7	36,3–45,1	42,43	4 %
238U	55,9	50,7–61,1	61,77	11 %

6.2.4 Takaisinsaanto

Molempien vesinäytteiden tulokset takaisinsaannoista on esitetty taulukossa 12. Mittaustulokset ovat kokonaisuudessaan vesijohtoverkon näytteelle liitteessä 9 ja kaivovesinäytteelle liitteessä 10.

Taulukko 12. Takaisinsaaantoprosenttien keskiarvot vesijohtoverkko- ja kaivovesinäytteille vesihaudehajotuksessa.

Vesinäyte	55Mn	56Fe	75As	238U
Vesijohtoverkko	103 %	105 %	109 %	111 %
Kaivovesi	107 %	106 %	107 %	119 %

6.3 Hajotusmenetelmien vertailu

Taulukosta 13 nähdään F-testin tulokset vesijohtoverkon näytteelle sekä kaivovesinäytteelle. Testin perusteella vesijohtoverkonäytteille valittiin t-testi, jossa oletetaan kahden eri menetelmän varianssien poikkeavan toisistaan. Kaivovesinäytteelle mangaanin ja raudan menetelmien vertailussa käytettiin t-testiä, joka olettaa menetelmien varianssien olevan samanarvoiset. Arseenin ja uraanin kohdalla käytettiin t-testiä, joka olettaa

varianssien eroavan toisistaan. F-testin Excel tulostus on liitteessä 11 vesijohtoverkko-vedelle ja liitteessä 12 kaivovesinäytteelle. Testin antama p-arvo on kerrottu kahdella, koska testi on kaksisuuntainen.

Taulukko 13. F-testin antama p-arvo, ero alfaan sekä sen perusteella valittu t-testi molemmille näytteille.

Vesijohtoverkko	p-arvo (kaksisuuntainen)	ero alfaan 0,05	Käytetty t-testi
55Mn	$1,02 \cdot 10^5$	pienempi	eriarvoiset varianssit
56Fe	$8,35 \cdot 10^8$	pienempi	eriarvoiset varianssit
75As	$7,04 \cdot 10^{11}$	pienempi	eriarvoiset varianssit
238U	$1,92 \cdot 10^{16}$	pienempi	eriarvoiset varianssit

Kaivovesi	p-arvo (kaksisuuntainen)	ero alfaan 0,05	Käytetty t-testi
55Mn	0,08	suurempi	samanarvoiset varianssit
56Fe	0,14	suurempi	samanarvoiset varianssit
75As	$9,32 \cdot 10^5$	pienempi	eriarvoiset varianssit
238U	$2,02 \cdot 10^{13}$	pienempi	eriarvoiset varianssit

Taulukkoon 14 on koottuna vesijohtoverkkonäytteen kokonaismetallipitoisuuksien tulosten keskiarvot, keskihajonnat sekä Studentin t-testien tulokset ja johtopäätökset. Taulukossa on yhdistetty sekä mikroaaltouunilla että vesihauteella hajotettujen näytteiden tulokset. Liitteissä 13.1 ja 13.2 löytyvät Studentin t-testin Excelin tulostus kyseiselle näytteelle.

Taulukko 14. Vesijohtoverkkonäytteen keskiarvot, keskihajonnat molemmilla hajotusmenetelmillä sekä Studentin t-testin tulokset.

Vesijohtoverkko-näyte	Mikroaaltouuni keskiarvo (µg/l)	Mikroaaltouuni keskihajonta (µg/l)	Vesihaude keskiarvo (µg/l)	Vesihaude keskihajonta (µg/l)
55Mn	0,73	0,09	0,70	0,02
56Fe	30,55	4,77	35,55	0,68
75Ar	0,22	0,07	0,11	0,01
238U	0,19	0,12	0,12	0,003
Studentin t-testi	P-arvo (kaksisuuntainen)	Ero alfaan 0,05	Tulos	Johtopäätös
55Mn	0,346	suurempi	H ₀ jää voimaan	Ei tilastollista eroa
56Fe	0,009	pienempi	H ₀ hylätään	Tilastollinen ero
75As	0,001	pienempi	H ₀ hylätään	Tilastollinen ero
238U	0,112	suurempi	H ₀ jää voimaan	Ei tilastollista eroa

Taulukossa 15 on esitetty kaivovesinäytteen kokonaismetallipitoisuuksien mittaustulosten keskiarvot, keskihajonnat sekä Studentin t-testien tulokset ja johtopäätökset. Tuloksiin on yhdistetty mikroaaltouunissa ja vesihauteessa suoritettujen hajotusten tulokset. Liitteestä 14.1 ja 14.2 löytyvät Studentin t-testin Excel tulostus.

Taulukko 15. Kaivovesinäytteen keskiarvot ja keskihajonnat molemmilla hajotusmenetelmillä sekä Studentin t-testien tulokset.

Kaivovesinäyte	Mikroaaltouuni keskiarvo (µg/l)	Mikroaaltouuni keskihajonta (µg/l)	Vesihaude keskiarvo (µg/l)	Vesihaude keskihajonta (µg/l)
55Mn	151,28	6,07	151,63	3,53
56Fe	1058,89	22,96	1114,24	14,53
75Ar	3,00	0,17	3,09	0,04
238U	0,19	0,12	0,33	0,01
Studentin t-testi	P-arvo (kaksisuuntainen)	Ero alfaan 0,05	Tulos	Johtopäätös
55Mn	0,865	suurempi	H ₀ jää voimaan	Ei tilastollista eroa
56Fe	$5,62 \cdot 10^{-7}$	pienempi	H ₀ hylätään	Tilastollinen ero
75As	0,095	suurempi	H ₀ jää voimaan	Ei tilastollista eroa
238U	0,004	pienempi	H ₀ hylätään	Tilastollinen ero

7 Tulosten tarkastelu

Vesijohtoverkkonäytteen tuloksista voidaan todeta, että jokaisen alkuaineen pitoisuus on talousvedelle määriteltujen raja-arvojen alapuolella niin mikroaaltouunihajotuksen kuin vesinäytehajotuksen jälkeen. Kaivovesinäytteessä arseeni- ja uraanipitoisuudet ovat talousvedelle määriteltujen raja-arvojen alapuolella. Mangaani- ja rautapitoisuudet sen sijaan ovat raja-arvojen yläpuolella. Mangaanin raja-arvoksi kaivovedelle on määritetty 100 µg/l ja vesinäytteen pitoisuudeksi saatiin molemmilla hajotusmenetelmillä noin 150 µg/l. Raudan raja-arvo kaivovedelle on 400 µg/l, mutta sen pitoisuus vedessä molemmilla hajotusmenetelmillä oli yli 1000 µg/l. [2; 3.]

Kun ICP-MS -laitteistoa otettiin käyttöön, määritysrajoja arvioitiin eri menetelmällä. Ne tehtiin US EPA Method 200.8 mukaan, joka on erilainen kuin Suomen Ympäristökeskuksen ohje, jonka mukaan tämä validointi tehtiin. Tällä menetelmällä saadaan määritysrajat itse menetelmälle, kun tässä työssä käytetyllä menetelmällä saadaan määritysrajat nollanäytteille. Määritysrajoiksi saatiin ensimmäisellä menetelmällä seuraavat tulokset: arseeni 0,2 µg/l, mangaani 0,3 µg/l, rauta 5 µg/l ja uraani 0,2 µg/l. Mikroaaltouunihajotuksen perusteella nollanäytteiden määritysrajoiksi saatiin arseenille 0,5 µg/l, raudalle 3,2 µg/l ja uraanille 0,2 µg/l. Nämä tulokset ovat lähellä menetelmälle määritettyjä määritysrajoja. Arseenilla se on hiukan suurempi, kun taas raudalla pienempi verrattuna menetelmän määritysrajoihin. Uraanilla menetelmän määritysraja oli sama kuin nollanäytteen määritysraja 0,2 µg/l. Mangaanin määritysraja nollanäytteelle 1,7 µg/l on kuitenkin selvästi korkeampi kuin menetelmän 0,3 µg/l määritysraja.

Vesihaudehajotuksessa nollanäytteen määritysrajat arseenille, mangaanille ja uraanille ovat selvästi matalampia kuin menetelmälle määritetyt määritysrajat. Määritysrajoiksi saatiin arseenille 0,02 µg/l, mangaanille 0,04 µg/l, raudalle 4,5 µg/l ja uraanille 0,002 µg/l. Vesihaudehajotuksessa oli vähemmän mittaustuloksia ja arseenilla ja uraanilla suurin osa mittaustuloksista oli negatiivisia, josta pienet määritysrajat johtuvat. Useampi mittauskerta saattaisi nostaa määritysrajoja lähemmäksi menetelmälle määritettyjä määritysrajoja.

Määritysrajat eivät ole suoraan vertailtavissa, sillä ne on tehty eri menetelmin ja tässä työssä määritysrajat arvioitiin itse nollanäytteelle, kun vertailuarvot on arvioitu koko menetelmälle. Voidaan kuitenkin todeta, että mikroaaltouunilla hajotettujen nollanäytteiden tulokset ovat selvästi korkeampia kuin vesihauteella hajotettujen nollanäytteiden.

Nollanäytteiden mittauksia olisi selvästi tarvittu enemmän, kuin mitä tässä työssä tehtiin.

Toistettavuus vesihaudehajotuksessa on selvästi parempi kuin mikroaaltouunihajotuksessa. Vesihaudehajotuksessa toistettavuus jää alle 5 %:n jokaisella metallilla ja molemmilla näytteillä, joka on alle asetetun tavoitteen 5 %:a. Mikroaaltouunissa tähän tulokseen päästiin vain toisella näytteellä mangaanin ja raudan kohdalla. Mikroaaltouunihajotuksessa toistettavuus uraanilla on molemmilla näytteillä 63 % ja vesijohtoverkosta otetulla näytteellä selvästi korkeampi kaikilla alkuaineilla kuin kaivovesinäytteellä. Vesihaudehajotuksessa tulosten välinen vaihtelu on selvästi pienempää. [31, s. 45.]

Mikroaaltouunihajotuksessa referenssimateriaalin TMRAIN-04 tuloksissa kaikkien muiden alkuaineiden paitsi raudan virheprosentti on referenssimateriaalille ilmoitettujen vaihteluvälien sisällä. Raudalla virheprosentti on korkea (27 %). Mitattu keskiarvo on selvästi korkeampi kuin ilmoitettu pitoisuus ja keskihajonta korkea. Referenssimateriaalin TMDA-70 virheprosentit ovat pieniä jokaisella alkuaineella ja mittaustulokset ovat vaihteluvälien sisällä. Vesihaudehajotuksessa kaikkien muiden alkuaineiden mittaustulokset ovat vaihteluvälien sisällä paitsi uraanin TMDA-70 referenssillä (11 %). Vesihajotuksessa mittaustuloksia olisi voinut kuitenkin olla useampia, sillä tulokset on laskettu vain yhden mittauskerran perusteella ja saattavat antaa liian optimistisen kuvan tuloksista. Mitä enemmän mittaustuloksia on, sitä luotettavampia tulokset ovat. Myös mikroaaltouunihajotuksessa olisi voitu tehdä enemmän määrytyksiä. Mittausten vähäinen määrä selittyy inhimillisellä erehdyksellä sekä referenssimateriaalien rajoittuneesta määrästä.

Sekä mikroaaltouunihajotuksessa että vesihaudehajotuksessa takaisinsaantonäytteiden saantoprosentit olivat kaikille alkuaineille välillä 80–120 % eli hyväksyttävien rajojen sisällä. Rajat perustuvat laboratorion omiin rajoihin.

Studentin t-testien tuloksissa esiintyy paljon vaihtelua. Mangaani on mitatuista alkuaineista ainoa, jonka tuloksissa ei ole tilastollisesti eroa mikroaaltouunin ja vesihauteen välillä molempien näytteiden kohdalla. Raudan tapauksessa tilastollista eroa taas löytyy menetelmien välillä molempien näytteiden kohdalla. Vesijohtoverkko-näytteellä menetelmien välillä ei ole tilastollista eroa uraanin kohdalla, mutta eroa löytyy arseenin kohdalla. Kaivovesinäytteellä taas menetelmien välillä ei näyttäisi olevan eroa arseenin kohdalla, mutta uraanin kohdalla on. Tulokset ovat siis melko ristiriitaisia. Näiden tulos-

ten perusteella lopullisten johtopäätösten tekeminen on vaikeaa ja tarkkaa syytä on vaikea määrittää, mutta lisämittausten tekeminen voisi selventää asiaa.

Mahdollisia virhelähteitä mittauksissa on useita. On mahdollista, että käytetyt astiat eivät ole puhdistuneet kunnolla happopesussa tai ne ovat kontaminoituneet pesun jälkeen varomattoman käsittelyn seurauksena. Mitä enemmän vaiheita esikäsittelyyn tulee, sitä suuremmaksi kasvaa riski kontaminaatiosta. Vesihaudehajotuksessa käsittelyvaiheita on vähemmän kuin mikroaaltouunihajotuksessa, jossa näytettä siirretään astioista toisiin. Laitahuoneessa, jossa mittaukset tehtiin, oli mittaushetkillä huonekokoon verrattuna liian pieni jäähdytysjärjestelmä. Lämpötilamuutokset ovat olleet väistämättömiä ja voineet helposti aiheuttaa muutoksia mittauksissa. Myös itse näytteet voivat aiheuttaa vaihtelua tuloksiin. Jos pitoisuudet ovat kovin pieniä, eivät mittaustulokset ole välttämättä luotettavia ja niihin voi helposti vaikuttaa esimerkiksi juuri lämpötilan muutokset huoneessa.

8 Johtopäätökset

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että mikroaaltouunilla suoritettava hajotus ei sovellu talousvesinäytteille yhtä hyvin kuin vesihaudehajotus. Mikroaaltouunilla tehtävä hajotus on työlästä, aikaa vievää ja kontaminaation riski on suurempi kuin vesihaudehajotuksessa. Myös reagenssien kulutus on korkeampi ja hajotuksen jälkeinen astioiden pesu vie aikaa.

Tämä ei kuitenkaan sulje pois sitä mahdollisuutta, että mikroaaltouunia ei voisi käyttää toisenlaisten vesinäytteiden, kuten luonnonvesien tai pohjavesien, hajottamiseen. Tämä vaatii kuitenkin validoinnin kyseisille näytematriiseille ja jokaiselle ICP-MS:llä mitattavalle alkuaineelle erikseen. Ajanpuutteen vuoksi pohja- ja luonnonvesiä ei tässä insinöörityössä käsitelty.

Näyte joka oli otettu porakaivosta, oli talousvedelle määriteltujen kemiallisten laatusuosituksen ylittäviä pitoisuuksia rautaa ja mangaania. Kyseiseen talouteen voitaisiin harkita esimerkiksi ioninvaihtoon perustuvaa vedenpuhdistinta. Vaikka mangaanin poisto on raudan poistoa hankalampaa, oli näytteessä kuitenkin selvästi enemmän rautaa, jonka vähentäminen voisi selvästi parantaa veden laatua.

Lähteet

- 1 Novalab Oy verkkosivu <<http://www.novalab.fi/>> luettu 22.3.2013
- 2 Finlex. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista.
<<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2001/20010401>> luettu 5.10.2013
- 3 Finlex. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista < <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2000/20000461> > luettu 20.2.2014
- 4 Valvira Sosiaali- ja terveysalan valvonta- ja lupavirasto
<http://www.valvira.fi/ohjaus_ja_valvonta/terveydensuojelu/laboratoriot/vesitutkimukset> luettu 20.2.2014
- 5 Kaivovedestä tutkittavat aineet ja ominaisuudet, verkkojulkaisu,
<<http://www.vesianalyysit.fi/page/4/kaivovedesta-tutkittavat-aineet-ja-ominaisuudet>> luettu 5.10.2013
- 6 Säteilyturvakeskus STUK verkkosivu. Perustietoa radonista.
<http://www.stuk.fi/sateily-ymparistossa/radon/fi_FI/mita_radon_on/> luettu 5.10.2013
- 7 Soveltamisopas talousvesiasetukseen 461/2000 Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 461/2000 talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, Vesi- ja viemärilaitosyhdistys, Suomen kuntaliitto, Helsinki 2009, 3. painos
- 8 Cornelis Rita, Caruso Joe, Crews Helen, Heumann Klaus.2005. Handbook of Elemental Speciation II Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. Wiley.
- 9 Geologian tutkimuskeskus. Arseenin esiintyminen ja riskit Pirkanmaalla selvitetty EU-hankkeessa. Julkaistu 6.11.2007.
<<http://www.gtk.fi/ajankohtaista/media/uutisarkisto/index.html?year=2007&number=354&newsType=PressReleases>> luettu 17.12.2013
- 10 Arseenin poisto kaivovedestä PDF-dokumentti. Ymparisto.fi
- 11 N.F. Gray. 2008. Drinking Water Quality Problems and Solutions Second Edition. Cambridge.
- 12 Oy Watman Ab verkkosivut <<http://www.watman.fi/yksityistaloudet/vedesta.asp>> luettu 14.2.2014

- 13 THL verkkosivut. Mangaani on terveysriski juomavedessä. Julkaistu 29.8.2013. <http://www.thl.fi/fi_FI/web/fi/tiedote?id=34166> luettu 17.12.2013
- 14 Mangaanin ja raudan poisto kaivovedestä PDF-dokumentti. Ymparisto.fi
- 15 P.J. Antikainen. 1989. Elämän elementit. Tietoteos Ky.
- 16 Uraanin poisto kaivovedestä PDF-dokumentti. Ymparisto.fi
- 17 Pradyot Patnaik. 2010. Handbook of Environmental Analysis Second Edition Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes. CRC Press Taylor & Francis Group.
- 18 SFS-EN ISO 5667-3 Water quality. Sampling. Part 3: Guidance on the Preservation and Handling of Water Samples
- 19 SFS-EN ISO 15587-2 Water quality- Digestion for the determination of Selected Elements in Water- Part 2: Nitric acid digestion.
- 20 Analyysimenetelmäohje, Vesinäytteiden alkuainepitoisuuksien määrittäminen ICP-MS:lla, versio 1, laadittu 12.2.2013.
- 21 Jaarinen Soili, Niiranen Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Edita.
- 22 Cornelis Rita, Caruso Joe, Crews Helen, Heumann Klaus. 2003. Handbook of Elemental Speciation Techniques and Methodology. Wiley.
- 23 SFS-EN ISO 17294-1:en Water quality. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Part 1: General Guidelines.
- 24 Hosmed Oy Koulutusmateriaali iCAP Q ICP-MS koulutus
- 25 Sähköposti- ja puhelinhaastattelu, Hosmed Oy, Harri Köymäri 4.12.2013
- 26 H.M. Kingston, Stephen J. Haswell. 1997. Microwave- Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation and Applications. American Chemical Society.
- 27 Teoreettista ja teknistä tietoa aiheesta sähkömagneettinen säteily. <<http://www.netlab.tkk.fi/opetus/s38118/s98/htyo/12/teoria.shtml>> luettu 4.5.2014
- 28 How Microwave Ovens Work. <http://ffden-2.phys.uaf.edu/104_spring2004.web.dir/arts_mcnulty/howmicrowaveovenswork.htm> luettu 17.1.2013

- 29 The Physics of Microwave Ovens. <<http://tobyzerner.com/microwaves/>> luettu 17.12.2013
- 30 Kym E. Jarvis, Alan L. Gray, R. Sam Houk. 2003. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Viridian Publishing.
- 31 Mäkinen Irma, Suortti Anna-Mari jne. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisen analyysimenetelmien validointiin. Helsinki. Suomen Ympäristökeskus.

Nollanäytteet mikroaaltouunihajotuksessa

		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Lable	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
6.3.2013	0_1	1,06075	0,70130	0,17900	-0,07977
6.3.2013	0_2	0,06945	0,70229	0,14897	-0,07965
6.3.2013	0_3	0,02266	0,92272	0,11477	-0,07947
6.3.2013	0_4	0,05054	0,87240	0,15377	-0,07923
15.3.2013	0_1	0,24829	-0,21509	0,14595	0,03644
15.3.2013	0_2	0,21723	-0,14668	0,10303	0,01438
15.3.2013	0_3	0,18830	-0,37188	0,10887	0,00910
15.3.2013	0_4	0,26861	-0,23543	0,33211	0,00776
28.3.2013	0_1	0,02431	0,95305	0,03938	0,00144
28.3.2013	0_2	0,01852	0,22770	0,05314	0,00125
28.3.2013	0_3	0,01091	0,18583	0,03869	0,00093
28.3.2013	0_4	0,01696	1,18159	0,08068	0,00586
	Keskiarvo	0,18304	0,39815	0,12486	-0,02008
	Keskihajonta	0,29369	0,55166	0,08000	0,04490

Vesinäytteet mikroaaltouunihajotuksessa

Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
6.3.2013	1_1	0,64183	25,88104	0,23461	-0,09726
6.3.2013	1_2	0,71371	28,33036	0,32133	-0,09331
6.3.2013	1_3	0,68791	28,51639	0,22190	-0,09652
6.3.2013	1_4	0,74624	26,62154	0,27510	-0,09693
6.3.2013	1_5	0,63850	26,65830	0,32521	-0,10095
6.3.2013	1_6	0,71901	26,62360	0,24775	-0,09241
15.3.2013	1_1	0,88547	37,81347	0,15777	0,31985
15.3.2013	1_2	0,88382	38,17846	0,19533	0,30419
28.3.2013	1_1	0,68023	33,72176	0,13547	0,12955
28.3.2013	1_2	0,66549	33,19146	0,11994	0,12772
	Keskiarvo	0,72622	30,55364	0,22344	0,03039
	Keskihajonta	0,089997	4,770803	0,072172	0,17458

Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
6.3.2013	2_1	156,8653	1085,8475	3,2491	0,0959
6.3.2013	2_2	154,1133	1072,6418	3,0737	0,0981
6.3.2013	2_3	155,9485	1078,6818	3,0023	0,0963
6.3.2013	2_4	153,0614	1059,8078	3,1862	0,0965
6.3.2013	2_5	154,1168	1072,1376	2,9778	0,0952
6.3.2013	2_6	155,2383	1074,4809	3,1411	0,0995
15.3.2013	2_1	153,5239	1041,8612	2,8001	0,3199
15.3.2013	2_2	149,0062	1009,7400	2,7709	0,3042
28.3.2013	2_1	140,4006	1043,6599	2,8902	0,3384
28.3.2013	2_2	140,5251	1050,0280	2,8624	0,3419
	Keskiarvo	151,2799	1058,8886	2,9954	0,1886
	Keskihajonta	6,074915	22,95683	0,165256	0,118765

Referenssimateriaalit TMRAIN-04 ja TMDA-70 mikroaaltouunihajotuksessa

TMRAIN-04		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
15.3.2013	TMRAIN04_1	7,3994	30,3463	1,0618	0,3035
15.3.2013	TMRAIN04_2	6,8976	29,8834	1,2922	0,3036
28.3.2013	TMRAIN04_1	6,3406	33,7368	1,2386	0,3253
	Keskiarvo	6,8792	31,3221	1,1975	0,3108
	Keskihajonta	0,5296	2,1039	0,1206	0,0126
TMDA-70		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
15.3.2013	TMDA70_1	309,7723	361,4966	41,3838	56,9523
15.3.2013	TMDA70_2	310,0428	358,0555	40,8021	55,9842
28.3.2013	TMDA70_1	282,8388	363,8168	40,4472	60,2974
	Keskiarvo	300,8846	361,1230	40,8777	57,7446
	Keskihajonta	15,6288	2,8987	0,4729	2,2631

Takaisinsaannot vesijohtoverkkonäytteelle mikroaaltouunihajotuksessa

Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
15.3.2013	1_1	0,89	37,81	0,16	0,12
15.3.2013	1_2	0,88	38,18	0,20	0,12
	Keskiarvo	0,88	38,00	0,18	0,12
Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
15.3.2013	SP_1_1	5,97	85,47	0,79	0,22
15.3.2013	SP_1_2	6,01	90,68	0,63	0,22
15.3.2013	SP_1_3	6,11	84,72	0,64	0,22
15.3.2013	SP_1_4	5,99	85,70	0,70	0,22
15.3.2013	SP_1_5	5,90	95,49	0,77	0,22
15.3.2013	SP_1_6	5,87	85,97	0,62	0,22
	Keskiarvo	5,98	88,00	0,69	0,22
	Lisäys	5,00	50,00	0,50	0,10
	Saanto-%	102 %	100 %	103 %	104 %
Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	1_1	0,68	33,72	0,14	0,13
28.3.2013	1_2	0,67	33,19	0,12	0,13
	Keskiarvo	0,67	33,46	0,13	0,13
Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	SP_1_1	5,57	86,26	0,72	0,24
28.3.2013	SP_1_2	5,36	84,49	0,70	0,25
28.3.2013	SP_1_3	5,68	92,92	0,96	0,24
28.3.2013	SP_1_4	5,63	86,93	0,65	0,25
28.3.2013	SP_1_5	5,59	84,77	0,73	0,25
28.3.2013	SP_1_6	5,55	84,49	0,62	0,25
	Keskiarvo	5,56	86,64	0,73	0,25
	Lisäys	5,00	50,00	0,50	0,10
	Saanto-%	98 %	106 %	121 %	118 %

Takaisinsaannot kaivovesinäytteelle mikroaaltouunihajotuksessa

Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
15.3.2013	2_1	153,52	1041,86	2,80	0,32
15.3.2013	2_2	149,01	1009,74	2,77	0,30
	Keskiarvo	151,27	1025,80	2,79	0,31
Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
15.3.2013	SP_2_1	650,44	2042,57	8,08	0,42
15.3.2013	SP_2_2	635,19	2184,18	8,00	0,42
15.3.2013	SP_2_3	636,13	2067,51	7,99	0,41
15.3.2013	SP_2_4	649,40	2039,79	7,91	0,41
15.3.2013	SP_2_5	643,93	2038,89	7,93	0,42
15.3.2013	SP_2_6	626,39	1997,31	7,81	0,42
	Keskiarvo	640,25	2061,71	7,95	0,42
	Lisäys	500,00	1000,00	5,00	0,10
	Saanto%	98 %	104 %	103 %	104 %
Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	2_1	140,40	1043,66	2,89	0,34
28.3.2013	2_2	140,53	1050,03	2,86	0,34
	Keskiarvo	140,46	1046,84	2,88	0,34
Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	SP_2_1	629,84	2132,32	8,09	0,46
28.3.2013	SP_2_2	642,17	2102,00	7,82	0,46
28.3.2013	SP_2_3	635,23	2085,92	8,26	0,46
28.3.2013	SP_2_4	647,91	2172,21	8,68	0,47
28.3.2013	SP_2_5	646,09	2144,90	7,84	0,46
	Keskiarvo	640,25	2127,47	8,14	0,46
	Lisäys	500,00	1000,00	5,00	0,10
	Saanto%	100 %	108 %	105 %	122 %
6. mittaustulos jätetty pois koska pipetointivirhe. Tulos oli puolet pienempi.					

Nollanäytteet vesihaudehajotuksessa

		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	0_1	0,00030	-0,08856	0,00669	-0,00028
28.3.2013	0_2	0,00355	-0,10050	0,00541	-0,00027
28.3.2013	0_3	0,00748	0,54217	0,00268	-0,00026
28.3.2013	0_4	0,00223	-0,06409	0,00525	-0,00023
13.3.2013	0_1	0,02026	1,99258	0,00863	0,00072
13.3.2013	0_2	0,00288	0,04074	0,00747	0,00016
	Keskiarvo	0,00612	0,38706	0,00602	-0,00003
	Keskihajonta	0,00732	0,82330	0,00207	0,00040

Vesinäytteet vesihaudehajotuksessa

Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
8.3.2013	1_1	0,6879	35,3627	0,1052	0,1228
8.3.2013	1_2	0,7065	35,4464	0,1121	0,1246
8.3.2013	1_3	0,7011	35,7528	0,1229	0,1189
8.3.2013	1_4	0,6979	35,5824	0,1092	0,1223
8.3.2013	1_5	0,6948	35,2004	0,1052	0,1207
8.3.2013	1_6	0,6764	35,2013	0,1122	0,1193
8.3.2013	1_7	0,7046	36,0616	0,1107	0,1210
8.3.2013	1_8	0,7233	36,1371	0,1096	0,1218
8.3.2013	1_9	0,7142	35,8567	0,1182	0,1186
8.3.2013	1_10	0,6785	35,9255	0,1084	0,1216
28.3.2013	1_1	0,6750	34,3089	0,1008	0,1276
28.3.2013	1_2	0,6719	34,4604	0,1113	0,1291
13.3.2013	1_1	0,7358	36,8314	0,1083	0,1235
	Keskiarvo	0,6975	35,5483	0,1103	0,1224
	Keskihajonta	0,019635	0,679622	0,00562	0,003164

Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
8.3.2013	2_1	153,0972	1116,7775	3,0527	0,3190
8.3.2013	2_2	152,3927	1102,5265	3,1562	0,3334
8.3.2013	2_3	151,8838	1108,6798	3,0874	0,3341
8.3.2013	2_4	152,2537	1122,0490	3,1216	0,3324
8.3.2013	2_5	152,2709	1104,9298	3,0194	0,3317
8.3.2013	2_6	152,0257	1113,6796	3,0872	0,3310
8.3.2013	2_7	150,6969	1112,2602	3,1187	0,3226
8.3.2013	2_8	153,2120	1116,2076	3,1296	0,3289
8.3.2013	2_9	154,4123	1108,6899	3,1021	0,3316
8.3.2013	2_10	152,1927	1099,3619	3,0077	0,3313
28.3.2013	2_1	145,8389	1114,1030	3,1100	0,3324
28.3.2013	2_2	143,4465	1107,9527	3,0942	0,3430
13.3.2013	2_1	157,4245	1157,9497	3,1383	0,3309
	Keskiarvo	151,6268	1114,2436	3,0942	0,3309
	Keskihajonta	3,5269	14,5275	0,0444	0,0057

Referenssimateriaali TMRAIN-04 ja TMDA-70 vesihaudehajotuksessa

TMRAIN-04		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	TMRAIN04	6,28096	25,52191	1,14557	0,31765
TMDA-70		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	TMDA70	306,8215	386,0028	42,4276	61,7664

Takaisinsaannot vesijohtoverkkonäytteelle vesihaudehajotuksessa

Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
13.3.2013	1_1	0,74	36,83	0,11	0,12
Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
13.3.2013	SP_1_1	5,28	52,23	0,53	0,10
13.3.2013	SP_1_2	5,30	52,50	0,58	0,11
13.3.2013	SP_1_3	5,38	53,86	0,57	0,11
13.3.2013	SP_1_4	5,37	53,70	0,54	0,11
13.3.2013	SP_1_5	5,34	53,44	0,55	0,11
13.3.2013	SP_1_6	5,37	54,27	0,55	0,11
	Lisäys	5,00	50,00	0,50	0,10
	Keskiarvo	5,34	53,33	0,55	0,11
	Saanto-%	107 %	107 %	111 %	108 %
Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	1_1	0,67	34,31	0,10	0,13
28.3.2013	1_2	0,67	34,46	0,11	0,13
	Keskiarvo	0,67	34,38	0,11	0,13
Vesijohtoverkko		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	SP_1_1	5,65	85,61	0,63	0,24
28.3.2013	SP_1_2	5,68	86,65	0,62	0,24
28.3.2013	SP_1_3	5,63	85,23	0,66	0,24
28.3.2013	SP_1_4	5,60	84,90	0,66	0,24
28.3.2013	SP_1_5	5,68	86,02	0,67	0,24
28.3.2013	SP_1_6	5,64	85,68	0,63	0,24
	Keskiarvo	5,64	85,68	0,64	0,24
	Lisäys	5,00	50,00	0,50	0,10
	Saanto-%	99 %	103 %	108 %	114 %

Takaisinsaannot kaivovesinäytteelle vesihaudehajotuksessa

Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
13.3.2013	1_1	157,42	1157,95	3,14	0,33
Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
13.3.2013	2_1	525,62	1049,22	5,40	0,11
13.3.2013	2_2	546,00	1081,82	5,44	0,12
13.3.2013	2_3	517,10	1039,38	5,34	0,11
13.3.2013	2_4	523,08	1080,83	5,35	0,11
13.3.2013	2_5	526,09	1048,67	5,26	0,11
13.3.2013	2_6	528,87	1062,60	5,32	0,11
	Lisäys	500,00	1000,00	5,00	0,10
	Keskiarvo	527,79	1060,42	5,35	0,11
	Saanto-%	106 %	106 %	107 %	114 %
Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	2_1	145,84	1114,10	3,11	0,33
28.3.2013	2_2	143,45	1107,95	3,09	0,34
	Keskiarvo	144,64	1111,03	3,10	0,34
Kaivovesi		55Mn	56Fe	75As	238U
Time	Label	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
28.3.2013	2_1	678,80	2148,44	8,31	0,47
28.3.2013	2_2	680,17	2164,38	8,42	0,47
28.3.2013	2_3	691,71	2200,98	8,68	0,46
28.3.2013	2_4	682,18	2159,32	8,54	0,46
28.3.2013	2_5	697,63	2185,62	8,65	0,47
28.3.2013	2_6	687,35	2177,99	8,36	0,45
	Keskiarvo	686,31	2172,79	8,49	0,46
	Lisäys	500,00	1000,00	5,00	0,10
	Saanto-%	108 %	106 %	108 %	124 %

F-testit vesijohtoverkkonäytteelle

F-Test Two-Sample for Variances		
<i>55Mn</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,726220551	0,6975359
Variance	0,008099429	0,00038554
Observations	10	13
df	9	12
F	21,00809455	
P(F<=f) one-tail	5,08894E-06	1,0178E-05
F Critical one-tail	2,796375489	
<i>56 Fe</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	30,5536391	35,548273
Variance	22,76056301	0,46188638
Observations	10	13
df	9	12
F	49,27740686	
P(F<=f) one-tail	4,17676E-08	8,3535E-08
F Critical one-tail	2,796375489	
<i>75As</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,223440862	0,11031778
Variance	0,005208758	3,159E-05
Observations	10	13
df	9	12
F	164,8881893	
P(F<=f) one-tail	3,51871E-11	7,0374E-11
F Critical one-tail	2,796375489	
<i>238U</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,188582386	0,12244873
Variance	0,014105065	1,0008E-05
Observations	10	13
df	9	12
F	1409,324692	
P(F<=f) one-tail	9,62121E-17	1,9242E-16
F Critical one-tail	2,796375489	

F-testi kaivovesinäytteelle

F-Test Two-Sample for Variances		
<i>55Mn</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	151,2799316	151,62677
Variance	36,90459723	12,439187
Observations	10	13
df	9	12
F	2,96680142	
P(F<=f) one-tail	0,041289433	0,0825789
F Critical one-tail	2,796375489	
<i>56Fe</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	1058,888647	1114,2436
Variance	527,0161732	211,04775
Observations	10	13
df	9	12
F	2,49714187	
P(F<=f) one-tail	0,070837377	0,1416748
F Critical one-tail	2,796375489	
<i>75As</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	2,995389305	3,0942301
Variance	0,027309562	0,001967
Observations	10	13
df	9	12
F	13,88363081	
P(F<=f) one-tail	4,66243E-05	9,325E-05
F Critical one-tail	2,796375489	
<i>238U</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,188582386	0,3309499
Variance	0,014105065	3,201E-05
Observations	10	13
df	9	12
F	440,6434047	
P(F<=f) one-tail	1,01079E-13	2,022E-13
F Critical one-tail	2,796375489	

Studentin t-testi vesijohtoverkkonäytteelle

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
<i>55Mn</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,726220551	0,697535897
Variance	0,008099429	0,000385538
Observations	10	13
Hypothesized Mean Difference	0	
df	10	
t Stat	0,989950527	
P(T<=t) one-tail	0,172773222	
t Critical one-tail	1,812461102	
P(T<=t) two-tail	0,345546444	
t Critical two-tail	2,228138842	
<i>56Fe</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	30,5536391	35,54827301
Variance	22,76056301	0,461886379
Observations	10	13
Hypothesized Mean Difference	0	
df	9	
t Stat	-3,285100286	
P(T<=t) one-tail	0,004725991	
t Critical one-tail	1,833112923	
P(T<=t) two-tail	0,009451982	
t Critical two-tail	2,262157158	

Studentin t-testi vesijohtoverkkonäytteelle

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
<i>75As</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,223440862	0,110317784
Variance	0,005208758	3,15896E-05
Observations	10	13
Hypothesized Mean Difference	0	
df	9	
t Stat	4,945081441	
P(T<=t) one-tail	0,000398331	
t Critical one-tail	1,833112933	
P(T<=t) two-tail	0,000796661	
t Critical two-tail	2,262157163	
<i>238U</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,188582386	0,12244873
Variance	0,014105065	1,00084E-05
Observations	10	13
Hypothesized Mean Difference	0	
df	9	
t Stat	1,760420797	
P(T<=t) one-tail	0,056093926	
t Critical one-tail	1,833112933	
P(T<=t) two-tail	0,112187853	
t Critical two-tail	2,262157163	

Studentin t-testi kaivovesinäytteelle

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
<i>55Mn</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	151,2799316	151,62677
Variance	36,90459723	12,439187
Observations	10	13
Pooled Variance	22,92436273	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	21	
t Stat	-0,172220421	
P(T<=t) one-tail	0,432456587	
t Critical one-tail	1,720742903	
P(T<=t) two-tail	0,864913173	
t Critical two-tail	2,079613845	
<i>56Fe</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	1058,888647	1114,2436
Variance	527,0161732	211,04775
Observations	10	13
Pooled Variance	346,4627885	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	21	
t Stat	-7,070272512	
P(T<=t) one-tail	2,81174E-07	
t Critical one-tail	1,720742903	
P(T<=t) two-tail	5,62349E-07	
t Critical two-tail	2,079613845	

Studentin t-testi näytteelle 2

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
<i>75As</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	2,995389305	3,0942301
Variance	0,027309562	0,001967
Observations	10	13
Hypothesized Mean Difference	0	
df	10	
t Stat	-1,841066028	
P(T<=t) one-tail	0,047715942	
t Critical one-tail	1,812461123	
P(T<=t) two-tail	0,095431884	
t Critical two-tail	2,228138852	
<i>238U</i>	<i>Mikroaaltouuni</i>	<i>Vesihaude</i>
Mean	0,188582386	0,3309499
Variance	0,014105065	3,201E-05
Observations	10	13
Hypothesized Mean Difference	0	
df	9	
t Stat	-3,78742987	
P(T<=t) one-tail	0,002149804	
t Critical one-tail	1,833112933	
P(T<=t) two-tail	0,004299608	
t Critical two-tail	2,262157163	